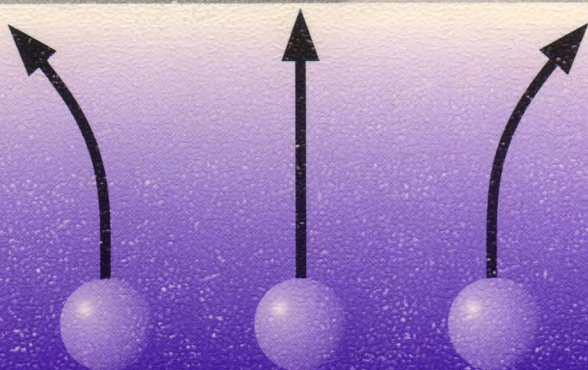


А. Г. Самойлович

# ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ТЕРМОМАГНИТНЫЕ МЕТОДЫ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭНЕРГИИ



URSS

**А. Г. Самойлович**

---

**ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ  
И ТЕРМОМАГНИТНЫЕ  
МЕТОДЫ  
ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭНЕРГИИ**

---

КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ

МОСКВА

---



URSS

**Самойлович Анатолий Григорьевич**

**Термоэлектрические и термомагнитные методы превращения энергии: Конспект лекций.** — М.: Издательство ЛКИ, 2007. — 224 с.

В книге изложен курс лекций профессора, доктора физико-математических наук А. Г. Самойловича по термоэлектрическим и термомагнитным методам превращения энергии, который читался студентам и сотрудникам физического факультета Черновицкого университета в период с 1966 по 1978 гт. Изложенный материал является основой, необходимой для понимания и осмысления полученных за прошедшие годы новых результатов в области термоэлектрических явлений.

Для студентов, аспирантов, а также широкого круга читателей, интересующихся теорией термоэлектричества.

*Составители: Л. Н. Вихор, Е. А. Охрем, А. А. Снарский*

Издательство ЛКИ. 117312, г. Москва, пр-т 60-летия Октября, 9.  
Формат 60×90/16. Печ. л. 14. Зак. № 905.

Отпечатано в ООО «ЛЕНАНД». 117312, г. Москва, пр-т 60-летия Октября, д. 11А, стр. 11.

**ISBN 978–5–382–00062–6**

© А. Г. Самойлович, 2007  
© Л. Н. Вихор, Е. А. Охрем,  
А. А. Снарский,  
составление, 2007  
© Издательство ЛКИ, 2007



4835 ID 51267



Все права защищены. Никакая часть настоящей книги не может быть воспроизведена или передана в какой бы то ни было форме и какими бы то ни было средствами, будь то электронные или механические, включая фотокопирование и запись на магнитный носитель, а также размещение в Интернете, если на то нет письменного разрешения владельцев.

## Предисловие

Внимаю читателя предлагается курс лекций выдающегося ученого, Заслуженного деятеля науки и техники Украины, профессора, доктора физико-математических наук, физика-теоретика А.Г.Самойловича.

Анатолий Григорьевич Самойлович родился 11 декабря 1906 года в г. Ростове-на-Дону, в 1925 г. поступил на математический факультет МГУ, со второго курса перевелся на физический факультет ЛГУ, который закончил в 1929 г. Работал в Ленинградском физико-техническом институте, в Горьковском университете, институте полупроводников АН СССР (г. Ленинград). С 1949 по 1956 г. А.Г. Самойлович заведовал кафедрой теоретической физики в Черновицком государственном университете. В 1962г. А.Г. Самойлович окончательно возвращается в Черновцы. За свою большую, сложную<sup>1</sup> и насыщенную научным творчеством жизнь А.Г. Самойлович прочитал много курсов лекций по теоретической физике – квантовой механике, статистической физике, теории атома, общей теории относительности, квантовой электродинамике, теории термо- и гальваномагнитных явлений. Достиг большого успеха во многих научных областях. Его первые научные работы связаны с теорией сильных электролитов, ферромагнетизмом, поверхностным натяжением металлов. Начиная с пятидесятых годов, А.Г. Самойлович переключает свое внимание на различные проблемы физики полупроводников. В 1953 г. в журнале “Успехи физических наук” опубликован основополагающий обзор, посвященный теории термоэлектрических и термомагнитных явлений в полу-

---

<sup>1</sup> А.Г. Самойлович с детства страдал болезнью Литтла и постоянно нуждался в посторонней помощи и уходе.



проводниках, подготовленный А.Г. Самойловичем совместно с Л.Л. Коренблитом. Начиная с этого времени, А.Г. Самойлович постоянно возвращается к термоэлектрической (ТЭ) тематике. В разные годы им были рассмотрены ТЭ явления в ферромагнетиках; ТЭ явления в анизотропных полупроводниках; квантовая теория кинетических явлений в полупроводниках; построена теория анизотропного рассеяния; теория ТЭ явлений в висмуте; анизотропия пьезотермоЭДС в кремнии и германии и многое другое. Изложение части научных достижений, полученных А.Г. Самойловичем в Черновицком госуниверситете, приведено в статье П.И.Баранского «А.Г. Самойлович и формирование фундаментальных представлений, связанных с процессами электронного переноса в многодолинных полупроводниках» (Оптоэлектроника и полупроводниковая техника, 1997, вып. 32, с. 3-19).

В некоторых случаях обобщением работы являлась монография. Так, в 1953 году увидела свет книга «Термодинамика и статистическая физика», переизданная в 1955 и в этом же году вышедшая отдельным изданием в Китае<sup>2</sup>.

Результаты по электрическим и гальваномагнитным явлениям в полупроводниках, связанные с анизотропным рассеянием, и сама теория анизотропного рассеяния были опубликованы в 1973 г. в большой депонированной статье. В дальнейшем эти исследования были систематизированы, дополнены большим экспериментальным материалом и изданы в виде монографии под редакцией П.И. Баранского «Электрические и гальваномагнитные явления в анизотропных полупроводниках», вышедшей в 1977 г. в изда-

---

<sup>2</sup> Нельзя не привести рассказ А.Г.Самойловича: «Присылают мне посылку с книжкой, я ее листаю и ничего понять не могу – одни иероглифы. А потом смотрю, формулы и рисунки знакомые. Да это же моя книга!».

тельстве «Наукова думка» в Киеве. В силу различных обстоятельств среди авторов этой монографии нет А.Г. Самойловича. В написанном им предисловии к этой монографии, в частности, сказано: «...Мне довелось принимать активное участие в разработке теории анизотропного рассеяния. Я сожалею, что загруженность другой работой не позволила мне принять активное участие в оформлении данной работы».

Менее счастливой оказалась судьба рукописного курса лекций А.Г. Самойловича по термоэлектрическим и термомагнитным методам превращения энергии. История этого курса такова. Курс лекций А.Г. Самойлович читал с 1966 по 1978 год. Курс читался для студентов и, в первые годы, одновременно для сотрудников проблемной лаборатории анизотропных полупроводников на еженедельных семинарах. Студенты не всегда понимали речь А.Г. Самойловича и часто обращались к сотрудникам с вопросами. Поэтому возникла идея напечатать и размножить конспект лекций. Были взяты несколько лучших студенческих конспектов и отредактированы Ж.К. Панкратовой. После этого Е. Стратанович, работавший на множительном аппарате “ЭРА”, размножил конспект<sup>3</sup>. За то, что тиражирование происходило без согласования с ректоратом, он получил выговор по университету, а данный конспект, несмотря на это, продолжил свою жизнь на физическом факультете ЧГУ среди сотрудников и студентов, многократно перексериваясь и передаваясь из рук в руки. Его содержание в дальнейшем послужило основой для многих курсовых и дипломных работ, диссертаций и монографий.

Только в настоящее время появилась, наконец, воз-

---

<sup>3</sup> В 1972 г. в списке трудов А.Г.Самойлович появляется запись: «Термоэлектрические и термомагнитные методы превращения энергии, рукопись, размноженная на копировальном аппарате».

возможность выпустить в свет официальную версию этого конспекта лекций. Тщательный отбор материала, как показало время, делает это издание актуальным и сейчас. Изложенный материал является основой, необходимой для понимания и осмысления полученных за прошедшие годы новых результатов в области термоэлектрических явлений. Здесь нет возможности перечислить направления в физике и технике термоэлектрических явлений, в значительной степени «обязанные» своим появлением лекциям А.Г. Самойловича, это – теория вихревых термоэлектрических токов в различных условиях и их практическое применение; теория анизотропных термоэлементов, их обобщение на оптические анизотропные термоэлементы; методы оптимизации многокаскадных холодильников Пельтье и многое другое.

Широкому читателю предоставляется (наконец то!) возможность ознакомиться с основными, фундаментальными понятиями термодинамики необратимых процессов в их термоэлектрическом «воплощении», термоэлектрическими и термогальваномагнитными явлениями в полупроводниках и принципами их практического применения.

*Профессор, доктор физ.-мат. наук А.Снарский*

# ГЛАВА 1. ОБОБЩЕННЫЕ ЗАКОНЫ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ И ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ

## 1. Интегральная и дифференциальная форма закона Ома. Связь между силой и плотностью электрического тока

Закон Ома имеет две формы записи – интегральную и дифференциальную. Интегральная форма

$$I = \frac{U}{R}. \quad (1.1)$$

Закон Ома в этой форме справедлив для проводника в целом, а именно, по заданной разности потенциалов  $U$  на концах проводника и сопротивлению  $R$  всего проводника определяется сила тока  $I$ , протекающего в проводнике.

Дифференциальная форма записи следующая:

$$e\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}. \quad (1.2)$$

Здесь  $\sigma$  – удельная электропроводность,  $\mathbf{E}$  – напряженность электрического поля,  $\mathbf{j}$  – плотность потока частиц – носителей электрического заряда,  $e$  – электрический заряд частицы, следовательно,  $e\mathbf{j}$  – плотность электрического тока. Закон Ома в виде (1.2) устанавливает связь между плотностью потока  $\mathbf{j}(\mathbf{r})$  в точке  $\mathbf{r}$  и напряженностью электрического поля  $\mathbf{E}(\mathbf{r})$  в той же точке. Форма закона Ома в форме (1.2) потому и называется дифференциальной, что  $\mathbf{E}$  и  $\mathbf{j}$  относятся к одной точке проводника.

Зная плотность электрического тока, полный ток  $I$ , протекающий по проводнику, можно найти, вычислив следующий интеграл по поверхности  $S$  сечения проводника

$$I = \int_S (\mathbf{j} \cdot \mathbf{n}) dO \quad (1.3)$$

$(\mathbf{j}\mathbf{n})$  – скалярное произведение плотности тока, протекающего через элемент поверхности  $dO$ , и единичного вектора нормали к этому элементу поверхности (рис.1). Под  $\mathbf{n}$  подразумевается внешняя нормаль, если поверхность замкнутая. Если поверхность незамкнутая, то направление обхода контура поверхности нужно выбрать против часовой стрелки, а единичный вектор нормали должен образовывать с направлением обхода правый винт.

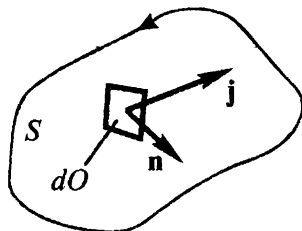


Рис. 1.

## 2. Условия термодинамического равновесия. Понятие химического и электрохимического потенциалов

Электрический ток в проводнике может возникать не только при наличии электрического поля. При наличии градиента температуры  $\nabla T$ , возникает диффузия частиц, а, следовательно, дополнительный ток. В этом случае в формуле закона Ома появится член, учитывающий наличие  $\nabla T$ , а сам закон в этом случае называется обобщенным законом Ома. Прежде чем переходить к выводу обобщенного закона Ома, необходимо сказать об условии термодинамического равновесия в системе, в данном случае в проводнике.

Если электрическое поле отсутствует, то для наступления термодинамического равновесия (отсутствие макро-



скопических потоков) необходимо, чтобы температура  $T$  была одинакова в каждой точке системы и постоянна во времени. Далее необходимо, чтобы химический потенциал  $\mu_0$  был также одинаков в каждой точке и постоянен во времени. Химический потенциал электрона является функцией температуры и концентрации  $n$ -электронов в системе, т.е.  $\mu_0 = \mu_0(T, n)$ . В однородном проводнике  $\mu_0$  зависит от координат  $r$  через зависимость от координат  $T$  и  $n$ ; таким же способом химический потенциал может зависеть от времени  $t$ . Если температура или химический потенциал различны в разных точках, то это приведет к появлению тепла ( $T \neq const$ ) или потока частиц ( $\mu_0 \neq const$ ).

Итак, условия термодинамического равновесия системы

$$T = const, \mu_0 = const. \quad (2.1)$$

При наличии электрического поля равновесие будет при условиях

$$T = const, \mu = \mu_0 + e\varphi = const. \quad (2.2)$$

Величина  $\mu$  называется электрохимическим потенциалом.

### 3. Общее выражение для компоненты плотности тока

#### *Линейность, локальность*

Когда условия (2.2) не выполняются, то существуют различные производные, неравные нулю:  $\frac{\partial T}{\partial x}, \frac{\partial T}{\partial y}, \frac{\partial T}{\partial z},$

$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}, \frac{\partial^2 T}{\partial x \partial y}, \dots$ , аналогично для  $\mu$ . Потоки, которые при этом возникают, очевидно, можно считать функциями данных производных. Например,  $k$ -я компонента плотно-

сти тока может быть представлена как

$$ej_k = f_k\left(\frac{\partial\mu}{\partial x}, \frac{\partial\mu}{\partial y}, \dots, \frac{\partial^2\mu}{\partial x^2}, \dots, \frac{\partial T}{\partial x}, \dots\right)$$

Так как  $j_k$  и все производные равны нулю при термодинамическом равновесии, то  $f_k(0,0,\dots,0)=0$ . Будем считать, что отклонение от термодинамического равновесия мало, тогда, разлагая  $f(x)$  в ряд и ограничиваясь первыми степенями производных,  $j_k$  может быть приближенно записано в следующем виде

$$\begin{aligned} ej_k = & a_{kx} \frac{\partial\mu}{\partial x} + a_{ky} \frac{\partial\mu}{\partial y} + a_{kz} \frac{\partial\mu}{\partial z} + a_{kxx} \frac{\partial^2\mu}{\partial x^2} + \\ & + a_{kyy} \frac{\partial^2\mu}{\partial y^2} + a_{kzz} \frac{\partial^2\mu}{\partial z^2} + a_{kxy} \frac{\partial^2\mu}{\partial x\partial y} + \\ & + a_{kxz} \frac{\partial^2\mu}{\partial x\partial z} + a_{kyz} \frac{\partial^2\mu}{\partial y\partial z} + b_{kx} \frac{\partial T}{\partial x} + b_{ky} \frac{\partial T}{\partial y} + \\ & + b_{kz} \frac{\partial T}{\partial z} + b_{kxx} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + b_{kyy} \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + b_{kzz} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + b_{kxy} \frac{\partial^2 T}{\partial x\partial y} + \dots \end{aligned} \quad (3.1)$$

Мы получаем линейную связь между током и производными. Закон Ома тоже выражает линейную связь

$$ej = \sigma E, \quad E = -\nabla\mu, \quad ej_k = -\sigma \frac{\partial\mu}{\partial x_k}.$$

Как видим, в законе Ома учитывается только первая производная, т.е.  $j_k(\mathbf{r}) \sim \frac{\partial\mu}{\partial x_k}$ .

Указанная особенность закона Ома связана с так называемой локальностью. Локальность означает, что ток в точке  $\mathbf{r}$  определяется полем и градиентом температуры в той же точке. Высшие производные при этом не учитываются. В линейной теории учет высших производных всегда

означает нелокальность. Покажем это на примере.

Пусть некоторая функция  $f(x)$  и  $\frac{\partial \varphi}{\partial x}$  имеют следующую зависимость

$$f(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} K(x-x') \frac{\partial \varphi(x')}{\partial x'} dx'. \quad (3.2)$$

Эта зависимость между  $f(x)$  и  $\frac{\partial \varphi}{\partial x}$  есть линейная, но не локальная, т.к. значение  $f(x)$  в точке  $x$  зависит от значения производной  $\frac{\partial \varphi}{\partial x}$  в разных точках  $x'$ . Величина  $K(x-x')$  называется ядром нелокальной связи и должна обладать свойством

$$K(x-x') \rightarrow 0 \text{ при } (x-x') \rightarrow \infty. \quad (3.3)$$

Введем новую переменную интегрирования  $\xi$ :  $x-x' = \xi$ . Тогда

$$f(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} K(\xi) \frac{d}{d\xi} \varphi(x-\xi) d\xi.$$

В силу (3.3) основной вклад в интеграл дают малые значения  $\xi$ , поэтому можно произвести следующее разложение в ряд по  $\xi$ , ограничиваясь малыми  $\xi$ :

$$\varphi(x-\xi) = \varphi(x) - \frac{d\varphi(x)}{dx} \xi + \frac{1}{2} \frac{d^2 \varphi(x)}{dx^2} \xi^2 - \dots$$

Получим

$$\begin{aligned} f(x) &= \int_{-\infty}^{+\infty} K(\xi) \left[ -\frac{d\varphi}{dx} + \frac{d^2 \varphi}{dx^2} \xi - \frac{1}{2} \frac{d^3 \varphi}{dx^3} \xi^2 + \dots \right] d\xi = \\ &= -\frac{d\varphi}{dx} \int_{-\infty}^{+\infty} K(\xi) d\xi + \frac{d^2 \varphi}{dx^2} \int_{-\infty}^{+\infty} K(\xi) \xi d\xi - \frac{1}{2} \frac{d^3 \varphi}{dx^3} \int_{-\infty}^{+\infty} K(\xi) \xi^2 d\xi + \dots \end{aligned}$$

Введем обозначения

$$a = - \int_{-\infty}^{+\infty} K(\xi) d\xi, \quad b = \int_{-\infty}^{+\infty} \xi K(\xi) d\xi, \quad c = - \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \xi^2 K(\xi) d\xi. \quad (3.4)$$

Тогда

$$f(x) = a \frac{d\varphi}{dx} + b \frac{d^2\varphi}{dx^2} + c \frac{d^3\varphi}{dx^3} + \dots \quad (3.5)$$

В случае локальности ядро  $K(\xi)$  имеет дельтаобразный вид

$$K(\xi) = K_0 \delta(\xi), \quad (3.6)$$

тогда, подставляя (3.6) в (3.4), получим

$$a = -K_0, \quad b = C \dots = 0, \quad \text{т.к.} \quad \xi \delta(\xi) = \xi^2 \delta(\xi) = \dots = 0.$$

Таким образом, в локальном случае получаем

$$f(x) = a \frac{d\varphi}{dx}.$$

Предположение о локальности закона Ома хорошо согласуется с опытом. Современные физические теории почти все локальны.

#### 4. Обобщенные законы электропроводности и теплопроводности

Введя обозначения  $x, y, z \rightarrow x_1, x_2, x_3$  и учитывая локальность, компоненты плотности тока можно записать в виде:

$$\begin{aligned} e_j^i = & a_{k1} \frac{\partial \mu}{\partial x_1} + a_{k2} \frac{\partial \mu}{\partial x_2} + a_{k3} \frac{\partial \mu}{\partial x_3} + b_{k1} \frac{\partial T}{\partial x_1} + \\ & + b_{k2} \frac{\partial T}{\partial x_2} + b_{k3} \frac{\partial T}{\partial x_3} = \sum_{i=1}^3 (a_{ki} \frac{\partial \mu}{\partial x_i} + b_{ki} \frac{\partial T}{\partial x_i}) \end{aligned} \quad (4.1)$$

Выражение (4.1) представляет собой обобщенный закон электропроводности, т.к. учитывается ток, вызванный

не только электрическим полем, но и градиентом температуры. Величины  $a_{ki}$  и  $b_{ki}$ , которые называются кинетическими коэффициентами, не зависят от  $\frac{\partial \mu}{\partial x_k}$ ,  $\frac{\partial T}{\partial x_k}$ ; они связаны с материальными константами вещества и определяют только свойствами вещества.

Как было сказано раньше, существование градиентов электрохимического потенциала и температуры вызывает не только электрический ток, но и поток тепла, поэтому совершенно аналогично предыдущим рассуждениям, можно записать следующее выражение для плотности потока тепла:

$$q_k = \sum_{i=1}^3 (c_{ki} \frac{\partial \mu}{\partial x_i} + d_{ki} \frac{\partial T}{\partial x_i}). \quad (4.2)$$

Выражение (4.2) представляет собой обобщенный закон теплопроводности, т.к. учитывает перенос тепла, обусловленный не только градиентом температуры, но и переносом энергии частицами.

## 5. Тензорный характер кинетических коэффициентов

Выражение (4.1) и (4.2) можно записать в векторном виде, но при этом надо иметь в виду, что вектора  $\mathbf{j}$  и  $\mathbf{q}$  в общем случае неколлинеарные вектору  $\nabla \mu$  в отсутствие  $\nabla T$ , или вектору  $\nabla T$  в отсутствие  $\nabla \mu$ . В веществе электрическое поле, например, вызывает ток не всегда того же направления, что и поле; это связано с тем, что кинетические коэффициенты в общем случае не являются скалярами. В общем случае они являются тензорами. В векторном виде (4.1) и (4.2) записываются так:

$$e\mathbf{j} = \hat{a}\nabla\mu + \hat{b}\nabla T, \quad (5.1)$$

$$\hat{q} = \hat{c}\nabla\mu + \hat{d}\nabla T, \quad (5.2)$$



где  $\hat{a}, \hat{b}, \hat{c}, \hat{d}$  – кинетические коэффициенты – тензора, физический смысл которых будет выяснен позже. Сравнивая (5.1) и (4.1), можно сказать, что тензором является совокупность девяти величин  $a_{ki}$ , которые можно записать в виде матрицы

$$\hat{a} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix}.$$

Эта запись тензора  $\hat{a}$  называется матричной записью, при этом компоненты  $a_{ki}$  называются компонентами тензора  $\hat{a}$ . Следует подчеркнуть, что сам тензор  $\hat{a}$  определяется только свойствами вещества, тогда как компоненты тензора зависят также от выбора системы координат. По числу индексов у компоненты, тензор  $\hat{a}$  называется тензором второго ранга. Таковыми же являются тензора  $\hat{b}, \hat{c}, \hat{d}$ .

Вообще компоненты некоторых тензоров могут иметь больше, чем два индекса. Тогда тензора называются тензорами третьего ранга (3 индекса), четвертого ранга (4 индекса). Тензора третьего ранга с 27 компонентами или четвертого с 64 компонентами в общем случае записать в виде матрицы нельзя, хотя в некоторых случаях запись возможна.

## 6. Изотропные и анизотропные тела

### *Вид тензоров в простейших кристаллических системах*

Во всех изотропных телах кинетические коэффициенты являются скалярами. Это хорошо понятно на законе Ома, если его записать для поликристаллического проводника, который является изотропным

$$e\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}.$$

В этом случае кинетический коэффициент  $\sigma$  – скаляр, т.к.  $\mathbf{E}$  и  $\mathbf{j}$  в данном примере коллинеарны. В анизотропных телах, каковыми являются кристаллы, кинетические коэффициенты в большинстве случаев тензора, а в некоторых случаях – скаляры. В кубическом кристалле тензор электропроводности  $\hat{\sigma}$  имеет такой вид:

$$\hat{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma & 0 & 0 \\ 0 & \sigma & 0 \\ 0 & 0 & \sigma \end{pmatrix}.$$

Если учесть, что  $e j_i = \sum_{k=1}^3 \sigma_{ik} E_k$ , то ясно, что  $\hat{\sigma}$  в кубическом кристалле представляет собой скаляр.

Возникает вопрос, какова форма того или иного тензора и от чего она зависит. Форма тензора определенного ранга определяется симметрией кристалла. В физике, кроме кинетических коэффициентов, существуют и другие тензоры. При этом всякий симметричный тензор второго ранга является скаляром в кубическом кристалле

$$\hat{T} = \begin{pmatrix} T & 0 & 0 \\ 0 & T & 0 \\ 0 & 0 & T \end{pmatrix}. \quad (6.1)$$

Если оси координат выбрать вдоль главных осей кристалла, то симметричный тензор второго ранга в одноосном кристалле имеет вид:

$$\hat{T} = \begin{pmatrix} T_{11} & 0 & 0 \\ 0 & T_{11} & 0 \\ 0 & 0 & T_{33} \end{pmatrix}, \quad (6.2)$$

в трехосном кристалле:

$$\hat{T} = \begin{pmatrix} T_{11} & 0 & 0 \\ 0 & T_{22} & 0 \\ 0 & 0 & T_{33} \end{pmatrix}. \quad (6.3)$$

Как видим, тензоры второго ранга в кубическом кристалле и изотропном теле одинаковы – скаляры. Но кубический кристалл – тело анизотропное, имеет определенные элементы симметрии, которые отличаются от элементов симметрии изотропного тела. Так, например, в случае кубического кристалла имеются оси вращения четвертого порядка, а в изотропном теле любая прямая является осью вращения бесконечного порядка. Это различие не проявляется в тензорах второго ранга, но в тензорах более высокого ранга различие между изотропным телом и телом кубической симметрии уже проявляется. Возьмем, например, тензор четвертого ранга (таковым являются тензора упругих констант, тензор магнетосопротивления). Форма тензора четвертого ранга различна в изотропном теле и в кубическом кристалле. Различие можно увидеть, если тензор четвертого ранга записать в матричном виде. Это сделать можно, учитывая, что тензор магнетосопротивления, например, симметричен по паре индексов

$$T_{iklm} = T_{kilm}, \quad T_{iklm} = T_{ikml}.$$

Введем обозначения:  $11 \rightarrow 1; \quad 22 \rightarrow 2; \quad 33 \rightarrow 3; \quad 23, 32 \rightarrow 4; \quad 31, 13 \rightarrow 5; \quad 12, 21 \rightarrow 6$ . Теперь каждая компонента с четырьмя индексами может быть записана с двумя индексами, например,  $T_{3331} = T_{3313} = T_{35}$ .

Тензор четвертого ранга в кубическом кристалле имеет следующую форму

$$\hat{T} = \begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{12} & 0 & 0 & 0 \\ T_{12} & T_{11} & T_{12} & 0 & 0 & 0 \\ T_{12} & T_{12} & T_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & T_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & T_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & T_{44} \end{pmatrix}, \quad (6.4)$$

а в изотропном теле:

$$\hat{T} = \begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{12} & 0 & 0 & 0 \\ T_{12} & T_{11} & T_{12} & 0 & 0 & 0 \\ T_{12} & T_{12} & T_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{T_{11}-T_{12}}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{T_{11}-T_{12}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{T_{11}-T_{12}}{2} \end{pmatrix}. \quad (6.5)$$

Как видно, в изотропном теле тензор четвертого ранга имеет две независимые компоненты  $T_{11}$  и  $T_{12}$ , а в кубическом кристалле – три компоненты  $T_{11}, T_{12}, T_{44}$ , следовательно, различие между тензорами существует.

В некоторых книгах говорится, что анизотропное тело есть тело, у которого физические свойства в разных направлениях различны. Однако в изотропном теле магнетосопротивление есть тензор, а не скаляр. Физические свойства различных тел зависят от элементов симметрии. У изотропных и анизотропных тел разные элементы симметрии, и в этом суть дела.

## 7. Преобразование компонент тензора при преобразовании системы координат

Рассмотрим, по какому закону преобразуются компоненты тензора при переходе от одной координатной системы к другой. Будем говорить для простоты о тензоре второго ранга, который чаще всего будет нас интересовать. Тензор второго ранга  $\hat{T}$  ставит в соответствие одному вектору  $\mathbf{B}$  другой вектор  $\mathbf{A}$ , причем связь между векторами линейная

$$\mathbf{A} = \hat{T}\mathbf{B} \quad (7.1)$$

или в компонентах

$$A_i = T_{ik} B_k. \quad (7.2)$$

Здесь предполагается суммирование по дважды встречающемуся индексу  $k$ . Компоненты векторов  $A_i$  и  $B_k$  зависят от выбора системы координат, следовательно, компоненты тензора  $T_{ik}$  тоже зависят от системы координат.

Предположим, что мы переходим от одной системы координат  $x_1, x_2, x_3$  (старой) к другой  $x'_1, x'_2, x'_3$  (новой) путем поворота осей координат. Компоненты векторов тогда преобразуются следующим образом.

$$\begin{aligned} B'_{x_2} &= \gamma_{11} B_{x_1} + \gamma_{12} B_{x_2} + \gamma_{13} B_{x_3}, \\ B'_{x_2} &= \gamma_{21} B_{x_1} + \gamma_{22} B_{x_2} + \gamma_{23} B_{x_3}, \\ B'_{x_3} &= \gamma_{31} B_{x_1} + \gamma_{32} B_{x_2} + \gamma_{33} B_{x_3}, \end{aligned} \quad (7.3)$$

где  $\gamma_{ik}$  — направляющий косинус между новой осью координат  $i$  и старой  $k$ . Выражение (7.3) можно записать в векторной форме

$$\mathbf{B}' = \hat{\gamma}\mathbf{B}, \quad (7.4)$$

подразумевая под  $\hat{\gamma}$  матрицу преобразования



$$\hat{\gamma} = \begin{pmatrix} \gamma_{11} & \gamma_{12} & \gamma_{13} \\ \gamma_{21} & \gamma_{22} & \gamma_{23} \\ \gamma_{31} & \gamma_{32} & \gamma_{33} \end{pmatrix}.$$

Преобразование координат (7.4) есть унитарное преобразование и имеет следующее свойство:

$$\hat{\gamma}\hat{\gamma} = \hat{\gamma}\hat{\gamma} = 1, \det \hat{\gamma} = 1,$$

где обратная матрица  $\hat{\gamma}$  – транспонированная матрица.

$$\hat{\gamma} = \begin{pmatrix} \gamma_{11} & \gamma_{12} & \gamma_{13} \\ \gamma_{21} & \gamma_{22} & \gamma_{23} \\ \gamma_{31} & \gamma_{32} & \gamma_{33} \end{pmatrix}$$

Умножив равенство (7.4) на  $\hat{\gamma}$ , получим обратное преобразование

$$\mathbf{B} = \hat{\gamma}\mathbf{B}' \quad (7.5)$$

и аналогично

$$\mathbf{A} = \hat{\gamma}\mathbf{A}'. \quad (7.6)$$

Подставим (7.5) и (7.6) в (7.1) и умножим слева на  $\hat{\gamma}$ , тогда получим

$$\mathbf{A}' = \hat{\gamma}\hat{T}\hat{\gamma}\mathbf{B}'$$

или в компонентах

$$A'_i = (\hat{\gamma}\hat{T}\hat{\gamma})_{ik} B'_k.$$

В новых координатах компоненты тензора  $T'_{ik}$  стали уже другими, они теперь равны

$$T'_{ik} = (\hat{\gamma}\hat{T}\hat{\gamma})_{ik} = \sum_{l,m} \gamma_{il} \gamma_{km} T_{lm}. \quad (7.7)$$

Соотношение (7.7) представляет правило преобразования компонент тензора второго ранга при повороте осей

координат. Аналогичные преобразования имеют место для компонент тензоров более высокого ранга, например, третьего ранга

$$T_{ikl}' = \sum_{m,n,p} \gamma_{im} \gamma_{kn} \gamma_{lp} T_{mnp}.$$

## 8. Тензор электропроводности, тензор электросопротивления и тензор термоЭДС

Переходим к выяснению физического смысла тензоров  $\hat{a}$  и  $\hat{b}$  в обобщенном законе электропроводности

$$ej = \hat{a} \nabla \mu + \hat{b} \nabla T.$$

Рассмотрим такие случаи.

### 1. Изотермический случай, однородное тело.

$$T = \text{const}, \quad \mu = \mu_0(T) + e\phi,$$

$$\nabla \mu = e \nabla \phi = -eE,$$

тогда

$$ej = -e\hat{a}E.$$

Закон Ома для однородного тела в изотермическом случае имеет вид

$$ej = \hat{\sigma} E.$$

Сравнивая два последних выражения, находим, что

$$\hat{a} = -\frac{1}{e} \hat{\sigma}, \quad (8.1)$$

где  $\hat{\sigma}$  – тензор электропроводности.

Таким образом,

$$ej = -\frac{1}{e} \hat{\sigma} \nabla \mu + \hat{b} \nabla T. \quad (8.2)$$

2. Предположим теперь, что  $\nabla T \neq 0$ . Умножим равенство (8.2) на тензор, обратный тензору электропроводности, который называется тензором электросопротивления  $\hat{\rho}$

$$\hat{\rho} = \hat{\sigma}^{-1}$$

и имеет свойство

$$\hat{\rho}\hat{\sigma} = \hat{\sigma}\hat{\rho} = 1.$$

Тогда (8.2) можно переписать в следующем виде

$$\begin{aligned} -\frac{1}{e}\nabla\mu &= -\frac{1}{e}\nabla(\mu_0 + e\varphi) = -\frac{1}{e}\frac{\partial\mu_0}{\partial T}\nabla T - \nabla\varphi = \\ &= -\frac{1}{e}\frac{\partial\mu_0}{\partial T}\nabla T + \mathbf{E}_{\text{вн}} \end{aligned},$$

где  $\mathbf{E}_{\text{вн}}$  есть напряженность внешнего электрического поля,  $-\frac{1}{e}\frac{\partial\mu_0}{\partial T}\nabla T$  – представляет собой внутреннее электрическое поле, которое возникает вследствие того, что электроны (и другие частицы – носители зарядов) диффундируют от горячего конца проводника к холодному. В результате этого плотность носителей в одних местах будет больше, а в других меньше; в проводнике появится объемный заряд (хотя в целом проводник электронейтрален), что и приведет к возникновению внутреннего поля.

Введем обозначения

$$-\hat{\rho}\hat{b} = \hat{\alpha}.$$

Величина  $\hat{\alpha}$  называется тензором термоЭДС данного вещества (а также абсолютной термоЭДС, дифференциальной термоЭДС или просто термоЭДС)

Тогда выражение

$$\mathbf{E}_T = \hat{\alpha}\nabla T \quad (8.4)$$

называется напряженностью термоэлектрического поля, и формулу (8.3) можно переписать в виде

$$-\frac{1}{e}\nabla\mu = e\hat{\rho}\mathbf{j} + \hat{\alpha}\nabla T. \quad (8.5)$$

Таким образом, напряженность электрического поля в проводнике складывается из двух частей: из напряженности термоэлектрического поля и из омической напряженности ( $e\hat{\rho}\mathbf{j}$ ). Обобщенный закон электропроводности можно также записать в эквивалентном (8.5) виде, умножая последнее выражение на  $\hat{\sigma}$

$$e\mathbf{j} = -\frac{1}{e}\hat{\sigma}\nabla\mu - \hat{\sigma}\hat{\alpha}\nabla T. \quad (8.6)$$

Тензоры  $\hat{\sigma}$  и  $\hat{\alpha}$  называются кинетическими коэффициентами, они представляют материальные коэффициенты, так как определяются свойствами данного вещества.

## 9. Два механизма возникновения электрического тока

Рассмотрим более детально физический смысл обобщенного закона электропроводности. Запишем его в таком виде

$$e\mathbf{j} = \hat{\sigma} \left( \mathbf{E}_{\text{вн}} - \frac{1}{e} \frac{\partial \mu_0}{\partial T} \nabla T \right) - \hat{\sigma} \hat{\alpha} \nabla T. \quad (9.1)$$

Наличие градиента температуры вызывает диффузию носителей тока и их перераспределение. Выражение  $-\hat{\sigma}\hat{\alpha}\nabla T$  представляет собой плотность термоэлектрического тока, а выражение  $-\frac{1}{e} \frac{\partial \mu_0}{\partial T} \hat{\sigma} \nabla T$  представляет собой часть плотности омического тока, обусловленного напряженностью электрического поля, вызванного перераспределением зарядов внутри проводника.

Если обозначить через  $\mathbf{V}$  среднюю скорость носителей тока (скорость дрейфа), то при отсутствии градиента температуры

$$e\mathbf{j} = ne\mathbf{V},$$

где  $n$  – концентрация носителей.

Приравнивая это выражение к  $\hat{\sigma}E$ , находим

$$V = \frac{1}{ne^2} \hat{\sigma}eE = \frac{1}{ne^2} \hat{\sigma}F.$$

Тот факт, что линейной функцией силы, действующей на носитель, является скорость, а не ускорение, связан с тем, что носители в проводнике движутся как бы с трением. Это легко показать на примере решения уравнения с трением (трение определяется коэффициентом  $k$ )

$$m \frac{d}{dt} V = F - kV.$$

Для простоты рассматривается одномерный случай.

Стационарному движению  $\frac{dV}{dt} = 0$  соответствует  $V = \frac{1}{k} F$ .

Электрическая сила  $eE$  вызывает ускорение носителя, но скорость носителя пропорциональна силе потому, что в твердом теле носитель испытывает соударения с атомами решетки, с примесными атомами, с другими носителями, т.е. рассеивается на них. Это воздействие среды представляет собой трение. Во время рассеяния носители свою энергию, приобретенную при движении в электрическом поле, отдают кристаллической решетке в виде джоулевого тепла. Происходит превращение механической энергии носителя в тепловую энергию решетки. Такой процесс, связанный с рассеянием носителей и передачей энергии решетке, называется диссипативным. Соответственно этому, токи, участвующие в таком процессе, называются диссипативными.

Электрический ток, возникающий под действием электрической силы, называется омическим. Следовательно, омический ток является диссипативным. Что касается термоэлектрического тока  $-\hat{\sigma}\nabla T$ , то он имеет совершенно другую природу. Градиент  $\nabla T$  сам по себе не является силой в том смысле, в каком употребляется этот термин в



механике, т.е. не вызывает ускорения носителей. Причина того, что наличие градиента температуры приводит к возникновению макроскопического тока состоит в том, что носители дрейфуют от горячего конца проводника к холодному не потому, что на них действует сила, которая ускоряет их, а благодаря тому, что средняя скорость носителей, движущихся от горячего конца к холодному, больше, чем движущихся в обратном направлении. Это приводит к появлению некоторой средней скорости суммарного перемещения носителей, т.е. к макроскопическому току. В процессе хаотического движения носителей происходит рассеяние, поэтому диффузионный (термоэлектрический) ток так же, как и омический, является диссипативным током, но природа его, как видим, другая. В природе существуют и недиссипативные токи, как, например, ток сверхпроводимости, ток Холла, диамагнитный ток.

## 10. Тензор теплопроводности и тензор Пельтье

Перейдем теперь к рассмотрению обобщенного закона теплопроводности. Сначала найдем  $\nabla\mu$  из (8.6) и подставим в (5.2)

$$\nabla\mu = -e^2\hat{\rho}\mathbf{j} - e\hat{\alpha}\nabla T,$$

$$\mathbf{q} = -\hat{c}(e^2\hat{\rho}\mathbf{j} + e\hat{\alpha}\nabla T) + \hat{d}\nabla T = (\hat{d} - e\hat{c}\hat{\alpha})\nabla T - e^2\hat{c}\hat{\rho}\mathbf{j}.$$

Введем обозначения

$$\hat{\kappa} = e\hat{c}\hat{\alpha} - \hat{d},$$

$$\hat{\Pi} = -e\hat{c}\hat{\rho}.$$

Тогда обобщенный закон теплопроводности запишется так

$$\mathbf{q} = -\hat{\kappa}\nabla T + \hat{\Pi}e\mathbf{j}. \quad (10.1)$$

Прежде всего, заметим, что поток тепла может существовать и без градиента температуры

$$T = \text{const}, \quad \mathbf{q} = \hat{\Pi} \mathbf{j}. \quad (10.2)$$

Очевидно, тепловой поток (10.2) связан с потоком частиц  $\mathbf{j}$ . Называется он потоком тепла Пельтье. Тензор  $\hat{\Pi}$  называется тензором Пельтье (или коэффициентом Пельтье в изотропном случае). Поток тепла Пельтье возникает благодаря переносу частицами энтропии, или как мы увидим дальше, правильнее говорить – возникает благодаря переносу частицами энергии; тепло представляет не всю энергию частиц, а лишь ее хаотическую часть.

Поток тепла Пельтье есть конвективный поток, так как он связан с макроскопическим потоком частиц, т.е. с макроскопическим переносом материи. Поток Пельтье не связан с электрическим зарядом, поэтому он может возникнуть не только в проводниках, но и в газах, жидкостях, где возможен макроскопический поток частиц – атомов; но в случае макроскопического тока нейтральных частиц, поток тепла Пельтье уже не связан с электрическим током.

Перейдем к случаю, когда

$$\mathbf{j} = 0, \quad \Delta T \neq 0,$$

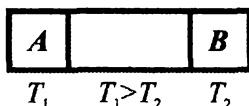
тогда

$$\mathbf{q} = -\hat{\kappa} \nabla T. \quad (10.3)$$

Тензор  $\hat{\kappa}$  называется тензором теплопроводности. Поток тепла, обусловленный градиентом температуры, представляет собой теплопроводность – передачу тепла без переноса частиц.

Рассмотрим природу неконвективной передачи тепла, определяемой формулой (10.3). Существует два механизма неконвективной передачи тепла. Первый – передача тепла посредством хаотического движения свободных частиц.

Предположим, что в какой-то среде, имеющей такие частицы, слой  $A$  имеет более высокую температуру  $T_1$ , чем температура  $T_2$  слоя  $B$ .



Благодаря хаотическому движению, частицы переходят из слоя  $A$  в слой  $B$  и обратно. При этом предполагается, что какого-либо макроскопического потока частиц нет, значит из  $A$  в  $B$  попадает столько же частиц, как из  $B$  в  $A$ . Но частицы, попадающие из слоя  $A$  в  $B$ , имеют большую среднюю энергию, чем частицы, попадающие из  $B$  в  $A$ . Этим и определяется перенос теплоты из одной части среды в другую. Этот механизм передачи тепла зависит от подвижности частиц (заряженных и нейтральных) и имеет место в газах, где тепло переносится атомами, а также в металлах, где тепло переносится в основном свободными носителями зарядов (электронами, дырками).

Второй механизм характерен больше для твердых тел и жидкостей, но не для газов, связанных с колебаниями атомов кристаллической решетки. Сами атомы не перемещаются по телу, но благодаря взаимосвязи атомов, происходит передача энергии от слоя с большей температурой, где колебания интенсивнее, к слою с меньшей температурой. Этот процесс также является теплопроводностью.

Если рассматривать теплопередачу в твердом теле с точки зрения квантовой механики, то процесс передачи энергии описывается на языке квазичастиц — фононов. Итак, существует два механизма теплопроводности. В твердых телах и жидкостях могут существовать одновременно оба механизма. Если взять металлы, например, то основную роль в передаче тепла играют свободные элек-

троны; если взять полупроводники, то здесь решеточная теплопроводность преобладает над электронной и дырочной.

Несколько слов о знаке коэффициента теплопроводности (изотропный случай). Коэффициент  $\kappa$  является величиной положительной. Его знак определяет второй принцип термодинамики, который утверждает, что тепло переходит от более нагретого тела к менее нагретому. Так как  $\nabla T$  направлен в сторону более высокой температуры, то перед  $\kappa \nabla T$  ставится знак минус. В анизотропном случае имеем тензор  $\hat{\kappa}$ . В этом случае на основании того же принципа термодинамики квадратичная форма  $\kappa_{ik} x_i x_k$ , где  $x_i$  — произвольные вещественные числа, должна быть положительной.

## 11. Соотношения Онзагера

В предыдущих параграфах мы рассматривали следующие кинетические тензоры  $\hat{\sigma}$ ,  $\hat{\alpha}$ ,  $\hat{\kappa}$ ,  $\hat{\Pi}$ . Между компонентами этих тензоров существует определенная связь, вытекающая из статистической механики, которую впервые установил Онзагер (в начале 30-ых годов XX века). Эти связи называются соотношениями Онзагера и в отсутствие магнитного поля состоят в следующем:

$$\sigma_{ik} = \sigma_{ki}, \quad (11.1)$$

$$\kappa_{ik} = \kappa_{ki}, \quad (11.2)$$

$$\Pi_{ik} = T \alpha_{ki}. \quad (11.3)$$

Как видно, тензора  $\hat{\sigma}$  и  $\hat{\kappa}$  являются симметричными, если магнитное поле отсутствует (соотношения в магнитном поле будут приведены ниже).

Соотношение (11.3) связывает между собой компоненты тензоров Пельтье и термоЭДС, но ничего не говорит об

их симметрии. Иногда это соотношение называют вторым соотношением Томсона, так как Томсон ещё в 19 веке установил, что для изотропных тел, у которых  $\Pi$  и  $\alpha$  сводятся к скалярам, справедливо соотношение:

$$\Pi = T\alpha . \quad (11.4)$$

## ГЛАВА II.

### ОСНОВНЫЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

#### 12. Явление Зеебека в замкнутых неоднородных цепях

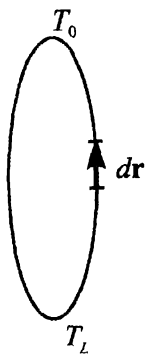


Рис. 2.

Явление Зеебека состоит в следующем. Если в замкнутой неоднородной цепи создать разность температур (рис. 2), то в ней возникает электрический ток  $I$  (на рис. 2 обозначен также элемент длины вдоль контура цепи  $dr$ ). История открытия этого явления относится к 1822 году. Однако тогда Зеебек дал совершенно неверное объяснение этому явлению, названному позже его именем. Он занимался земным магнетизмом и, когда обнаружил отклонение магнитной стрелки, расположенной

вблизи проводника, то решил, что земной магнетизм возникает из-за разности температур на экваторе и на полюсах Земли. До этого Эрстед уже открыл магнитное действие электрического тока, поэтому, когда обнаружилось, что стрелка перестает отклоняться при разрыве цепи, то многие физики поняли, что в опытах Зеебека возникает электрический ток.

#### 13. Термоэлектродвижущая сила

Рассмотрим это явление сначала в изотропном неоднородном проводнике. Кинетические коэффициенты при этом являются скалярами и являются, вообще говоря, функциями точки и температуры

$$\sigma = \sigma(T, \mathbf{r}),$$

$$\alpha = \alpha(T, \mathbf{r}).$$

Запишем обобщенный закон электропроводности, предварительно умножив его на  $\rho$

$$e\rho\mathbf{j} = -\frac{1}{e}\nabla\mu - \alpha\nabla T.$$

Умножим это уравнение скалярно на элемент длины  $d\mathbf{r}$  вдоль контура цепи и проинтегрируем по всей цепи

$$e\oint \rho(\mathbf{j}d\mathbf{r}) = -\left(\frac{1}{e}\right)\oint (\nabla\mu d\mathbf{r}) - \oint \alpha(\nabla T d\mathbf{r}). \quad (13.1)$$

Заметим, что

$$(\mathbf{j}d\mathbf{r}) = -jdl,$$

где  $dl = |d\mathbf{r}|$ . Обозначив через  $I$  силу тока, имеем

$$e\oint \rho(\mathbf{j}d\mathbf{r}) = -\oint \rho \frac{I}{s} dl = -I \oint \frac{\rho}{s} dl = -IR,$$

где  $R$  — сопротивление всей цепи.

Второй интеграл в (13.1) равен нулю

$$\oint (\nabla\mu d\mathbf{r}) = \int \left( \frac{\partial\mu}{\partial x} dx + \frac{\partial\mu}{\partial y} dy + \frac{\partial\mu}{\partial z} dz \right) = \oint d\mu = 0.$$

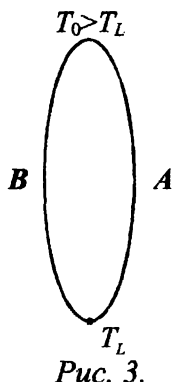
Величина  $\alpha\nabla T$  равна, как было сказано, термоэлектрическому полю  $E_T$ . По определению, интеграл от напряженности электрического поля вдоль всей цепи есть ЭДС, в данном случае термоЭДС  $\varepsilon$

$$\oint (\alpha\nabla T, d\mathbf{r}) = \varepsilon. \quad (13.2)$$

В итоге

$$IR = \varepsilon.$$

Теперь предположим, что цепь состоит из двух различных ветвей  $A$  и  $B$ , каждая из которых однородна, а цепь в целом, следовательно, неоднородна. Вычислим ЭДС цепи, если ветвь  $A$  имеет дифференциальную термоЭДС  $\alpha_A$ ,



а ветвь  $B - \alpha_B$ , которые для простоты положим константами.

$$\begin{aligned}
 \varepsilon &= \oint (\alpha \nabla T, d\mathbf{r}) = \int_{T_L}^{T_0} (\alpha_A \nabla T d\mathbf{r}) + \int_{T_0}^{T_L} (\alpha_B \nabla T d\mathbf{r}) = \\
 &= \alpha_A \int_{T_L}^{T_0} (\nabla T d\mathbf{r}) - \alpha_B \int_{T_L}^{T_0} (\nabla T d\mathbf{r}) = \quad . \quad (13.3) \\
 &= (\alpha_A - \alpha_B) \int_{T_L}^{T_0} dT = (\alpha_A - \alpha_B)(T_0 - T_L)
 \end{aligned}$$

Если надо учесть зависимость  $\alpha$  от температуры, то для вычисления интегралов вводят средние значения  $\bar{\alpha}$  в каждой ветви

$$\int_{T_L}^{T_0} \alpha(T) dT = \bar{\alpha}(T_0 - T_L)$$

и тогда

$$\varepsilon = (\bar{\alpha}_A - \bar{\alpha}_B) \cdot (T_0 - T_L). \quad (13.4)$$

Или вводят так называемый термоэлектрический потенциал  $\Psi(T)$

$$\Psi(T) = \int_{T'}^T \alpha(T) dT. \quad (13.5)$$

Тогда

$$\begin{aligned}
 \varepsilon &= \int_{T_L}^{T_0} \alpha_A(T) dT + \int_{T_0}^{T_L} \alpha_B(T) dT = \\
 &= \Psi_A(T_0) - \Psi_A(T_L) + \Psi_B(T_L) - \Psi_B(T_0) = \quad (13.6) \\
 &= [\Psi_A(T_0) - \Psi_B(T_0)] - [\Psi_A(T_L) - \Psi_B(T_L)]
 \end{aligned}$$

Из (13.3), (13.4) и (13.6) видно, что в однородной изотропной цепи термоэлектродвижущая сила  $\varepsilon$  равна нулю. Этот же результат можно получить иным путем, используя



термоэлектрический потенциал  $\Psi(T)$ , а именно из (13.5) находим

$$\nabla\Psi(T) = \alpha(T)\nabla T$$

и, подставляя этот результат в (13.2), получаем

$$\varepsilon = \oint (\nabla\Psi(T) dr) = \oint d\Psi(T) = 0.$$

Здесь важно отметить, что  $\alpha$  в однородном проводнике не зависит явно от  $r$  (т.е. во всех точках проводника при постоянной температуре дифференциальная термо-ЭДС одинакова); только тогда можно ввести термоэлектрический потенциал  $\Psi(T)$ . Поскольку  $\alpha\nabla T = E_T$ , то можно записать

$$E_T = \nabla\Psi(T), \quad (13.7)$$

т.е. термоэлектрическое поле в однородном, изотропном проводнике является потенциальным. Сразу же становится понятным, почему отсутствует явление Зеебека в таком замкнутом проводнике: протекание тока связано с работой электрического поля, а работа потенциального электрического поля по замкнутому контуру равна нулю. Поэтому потенциальное поле не может поддерживать стационарный ток. Поддерживать постоянный ток в замкнутом контуре может только сторонняя ЭДС, т.е. сила неэлектростатического происхождения. В случае термоэлектрических явлений такой сторонней ЭДС является поток тепла. Ей можно сопоставить напряженность термоэлектрического поля  $E_T$ . Однако, вообще говоря, оно не обязано иметь потенциальный характер, т.к. согласно уравнениям Максвелла потенциальный характер должно иметь только поле  $-(1/e)\nabla\mu$ . Однако, в случае однородного проводника  $\oint (E_T dv)$  равно нулю и в этом смысле можно говорить о том, что термоэлектрическое поле имеет потенциальный характер.

В неоднородных полупроводниках  $\oint (\mathbf{E}_T, d\mathbf{v})$  не равно нулю, и поэтому существует отличная от нуля сторонняя термоЭДС, которая поддерживает постоянный электрический ток.

## 14. Термопары

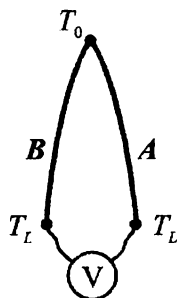


Рис. 4.

Термопара – это прибор, работающий на основе явления Зеебека. Схема этого прибора представляет собой разомкнутую цепь Зеебека (рис. 4). Если цепь разомкнуть, то на концах ветвей появится разность потенциалов  $V_{BA}$ , которая равна термоЭДС  $\varepsilon$  (так же, как в обычном гальваническом элементе)

$$V_{BA} = \varepsilon = (\alpha_A - \alpha_B)(T_0 - T_L).$$

Ветви термопары подбирают из таких материалов, чтобы ЭДС была возможно большей. Поэтому одну из ветвей термопары изготавливают из дырочного ( $p$ ), а другую –

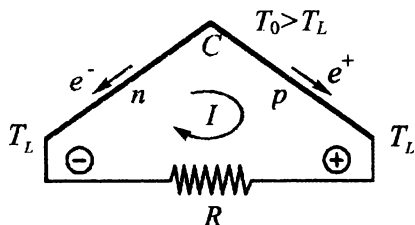


Рис. 5.

из электронного ( $n$ ) полупроводников (рис. 5), термоЭДС которых  $\alpha_p$  и  $\alpha_n$  положительна и отрицательна соответственно. Обе ветви сливаются в точке С и эта точка называется спаем. ЭДС такой термопары:

$$\varepsilon = (\alpha_A - \alpha_B)(T_0 - T_L) \quad (14.1)$$

На рис. 5 показано направление тока  $I$  в каждой ветви термопары, подключенной к внешней нагрузке  $R$ , и при этом направление тока совпадает с направлением движения дырок  $e^+$  в  $p$ -ветви и противоположно направлению движения электронов  $e^-$  в  $n$ -ветви. Значки «-» и «+» ука-

зывают заряды, которые образуются в разомкнутой термопаре на концах её ветвей в результате диффузии дырок и электронов.

Существует три способа использования термопары:

- генератор термоЭДС (т.е. преобразователь тепловой энергии в электрическую), на рис. 5 термопара применена в этом качестве;

- холодильник (охлаждение определенных объемов);

- тепловой насос (перекачка теплоты от холодных тел к горячим).

Применение термопар будут рассмотрены ниже.

## **15. Сравнение термоэлектрических свойств металлов и полупроводников**

Из формулы (14.1) видно, что ЭДС термопары определяется величинами  $\alpha_p$  и  $\alpha_n$ . Чем больше термоЭДС материалов, находящихся в нашем распоряжении, тем более эффективна термопара, созданная на основе данных материалов.

Развитие термоэлектричества долгое время сдерживалось отсутствием подходящих материалов. Только с появлением полупроводников (последние 3-4 десятилетия) стало возможным построение термопар, имеющих широкое практическое применение. Первым, кто обратил внимание на полупроводниковые материалы, был академик А.Ф.Иоффе, с именем которого связано развитие теории и разработка высокоэффективных полупроводниковых термопар. Различие между полупроводниками и металлами в термоэлектрическом отношении сразу становится ясным при сравнении значений термоэлектродвижущей силы (Таблица 1).

Таблица 1  
Значения термоЭДС  $\alpha$  (мкВ/К) для  $T=300\text{ К}$

полупроводники	$\alpha$	металлы	$\alpha$
<i>MnS</i>	- 770	<i>K</i>	- 1.2
<i>ZnO</i>	- 714	<i>Na</i>	- 4.4
<i>FeS<sub>2</sub></i>	- 430	<i>Al</i>	- 0.6
<i>Cu<sub>2</sub>O</i>	1150	<i>Mg</i>	- 0.4
		<i>Pb</i>	- 0.1
		<i>Sn</i>	+0.1
		<i>Cu</i>	+2.6
		<i>Sb</i>	+35
		<i>Bi</i>	- 70
		<i>Te</i>	+400
		<i>Se</i>	+1000

*Bi*, *Te*, *Se* отнесены к графе металлов по традиции, т.к. раньше их считали металлами. В действительности *Te*, *Se* – полупроводники, а *Bi* – полуметалл.

Большие значения термоЭДС в полупроводниках и малые в металлах связаны с различием статистик Максвелла-Больцмана (М.-Б.) и Ферми-Дирака (Ф.-Д.) (рис. 6).

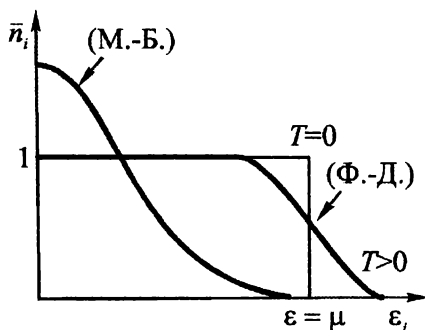


Рис. 6.

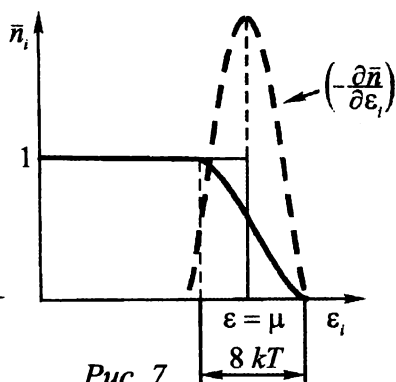


Рис. 7.

Рассмотрим вначале металлы. Электронный газ в металлах, подчиняющийся статистике Ферми-Дирака

$$\bar{n}_i = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_i - \mu}{kT}} + 1},$$

является сильно вырожденным газом ( $\frac{\mu}{kT} = \mu^* \gg 1$ ). Его свойства таковы, что при  $T=0$  все состояния вплоть до  $\epsilon_i = \mu$  заполнены, как показано на рис. 6. Если изображать состояния электронов клетками в фазовом пространстве, то при полном вырождении будут заполнены все клетки, лежащие внутри области, ограниченной поверхностью Ферми  $\epsilon = \mu$  (рис. 8). При температуре  $T > 0$ , в результате теплового возбуждения часть электронов переходит из состояния с энергиями, меньшими  $\mu$  на величину порядка

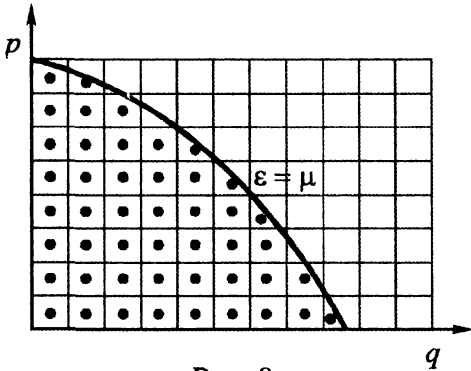


Рис. 8.

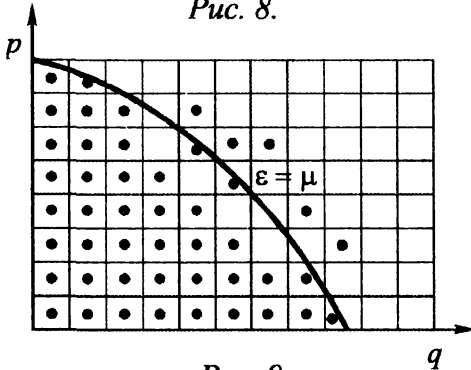


Рис. 9.

$kT$ , в состояния с энергиями, большими  $\mu$  на величину того же порядка (рис. 6), (рис. 7), (рис. 9). В металлах лишь только часть электронов принимает участие в процессах переноса, именно те электроны, которые лежат вблизи поверхности Ферми  $\epsilon = \mu$  (рис. 9). Остальные электроны участия в процессах переноса не принимают. Это объясняется тем, что при обычных концентрациях электронов в металлах максимальная эне-

ргия электронов  $\varepsilon = \mu$  очень велика. Скорость электронов, соответствующая этой энергии, порядка  $10^8$  см/с, в то время как средняя тепловая скорость порядка  $10^6$  см/с. При обычных температурах тепловой энергии недостаточно, чтобы перебросить электроны с малой энергией за поверхность Ферми. Тот факт, что только часть электронов принимает участие в тепловых процессах, математически выражается в том, что в формулах появляется «обрезающий» множитель  $\left( \frac{\partial \bar{n}_i}{\partial \varepsilon_i} \right)$ , имеющий вид  $\delta$ -функции (рис. 7).

Формула для термоЭДС и для металлов, и для полупроводников следующая

$$\alpha = \frac{1}{eT} \frac{\int \tau \frac{\partial \bar{n}}{\partial \varepsilon} v^2 (\varepsilon - \mu) d\tau_p}{\int \tau \frac{\partial \bar{n}}{\partial \varepsilon} v^2 d\tau_p}, \quad (15.1)$$

где  $\tau$  – время релаксации,  $v$  – скорость частиц,  $d\tau_p$  – элемент объема.

В случае металлов основной вклад в интеграл, стоящий в числителе (15.1), вносят значения  $\varepsilon$ , близкие к  $\varepsilon = \mu$ . Поскольку в металлах химический потенциал  $\mu > 0$ , то часть интеграла, соответствующая интегрированию по  $\varepsilon$  справа от  $\varepsilon = \mu$ , будет отрицательной за счет множителя  $(\varepsilon - \mu)$ , а другая часть интеграла, соответствующая интегрированию слева от  $\varepsilon = \mu$ , будет положительной. Получается так, как будто электроны в металлах с энергией  $\varepsilon > \mu$  ведут себя как отрицательно заряженные частицы, а с энергией  $\varepsilon < \mu$  – как положительно заряженные частицы; в результате этого термоЭДС в металлах снижается.

В большинстве полупроводников электронный газ является невырожденным ( $\mu^* < 0$ ) и подчиняется статистике Максвелла-Больцмана

$$\bar{n}_i = e^{\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}}.$$

Вышеуказанных причин, уменьшающих  $\alpha$ , в полупроводниках нет. Поэтому существует такое различие в численных значениях термоЭДС полупроводников и металлов.

Если говорить о полуметаллах, то свойства их электронного газа занимает промежуточное положение между свойствами электронного газа полупроводников и металлов, поэтому  $\alpha$  полуметаллов имеет промежуточное значение, как, например, у *Bi*.

## 16. Вихревой характер термоэлектрического поля в термоэлектрически анизотропных средах

Мы рассмотрели характер термоэлектрического поля в изотропных телах. Перейдем теперь к рассмотрению этого вопроса в анизотропных кристаллах. В качестве примера термоэлектрически анизотропного кристалла возьмём одноосный кристалл. Вырежем из него пластинку в виде тре-

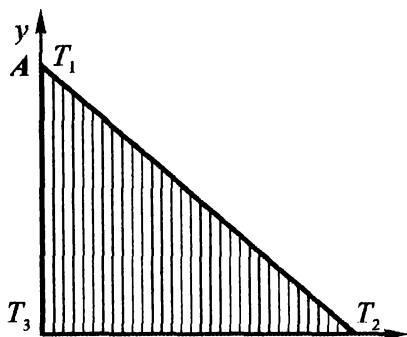


Рис. 10.

угольника, как показано на рис. 10. Штриховка указывает направление выделенной кристаллографической оси. На концах треугольной пластинки будем поддерживать разные температуры, будет существовать и термоэлектрическое поле  $\vec{\alpha} \nabla T$ . Тензор  $\hat{\alpha}$  при указанном на рис. 10 выборе координат-

ных осей имеет структуру:

$$\hat{\alpha} = \begin{pmatrix} \alpha_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{\parallel} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{\perp} \end{pmatrix}.$$

где знаки « $\perp$ » и « $\parallel$ » означают перпендикулярность и параллельность координатных осей к оси кристалла. Запишем теперь обобщенный закон электропроводности

$$e\mathbf{j} = -\frac{1}{e}\hat{\sigma}\nabla\mu - \hat{\sigma}\hat{\alpha}\nabla T.$$

Электрический ток через пластинку не пропускается, поэтому  $e\mathbf{j}$  можно положить равным нулю

$$0 = -\frac{1}{e}\hat{\sigma}\nabla\mu - \hat{\sigma}\hat{\alpha}\nabla T,$$

или

$$-\frac{1}{e}\nabla\mu = \hat{\alpha}\nabla T = E_T. \quad (16.1)$$

Спроектируем (16.1) на оси  $x$  и  $y$ :

$$(E_T)_{\perp} = \alpha_{\perp} \frac{\partial T}{\partial x} = -\frac{1}{e} \frac{\partial \mu}{\partial x},$$

$$(E_T)_{\parallel} = \alpha_{\perp} \frac{\partial T}{\partial y} = -\frac{1}{e} \frac{\partial \mu}{\partial y}.$$

Отсюда, с одной стороны,

$$\frac{\partial (E_T)_{\parallel}}{\partial x} - \frac{\partial (E_T)_{\perp}}{\partial y} = (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \frac{\partial^2 T}{\partial x \partial y} \neq 0, \quad (16.2)$$

т.к. всегда можно выбрать распределение температур так, чтобы  $\frac{\partial^2 T}{\partial x \partial y} \neq 0$ ; с другой стороны,



$$\frac{\partial(E_T)_{\parallel}}{\partial x} - \frac{\partial(E_T)_{\perp}}{\partial y} = -\frac{1}{e} \left( \frac{\partial^2 \mu}{\partial x \partial y} - \frac{\partial^2 \mu}{\partial x \partial y} \right) = 0. \quad (16.3)$$

Получили противоречие между (16.2) и (16.3). Источником этого противоречия является предположение, что  $e\mathbf{j}=0$ . Действительно, хотя мы не пропускаем ток через пластинку, вследствие вихревого характера термоэлектрического поля внутри пластинки возникает замкнутый (вихревой) термоэлектрический ток. Поэтому в обобщенном законе электропроводности нельзя полагать  $e\mathbf{j}=0$  и, следовательно,

$$E_T \neq -\frac{1}{e} \nabla \mu.$$

## 17. Вихревые термоэлектрические токи

Запишем снова обобщенный закон электропроводности в таком виде:

$$-\frac{1}{e} \nabla \mu = e \hat{\rho} \mathbf{j} + \hat{\alpha} \nabla T$$

и спроектируем его на ось  $y$

$$-\frac{1}{e} \frac{\partial \mu}{\partial y} = e \rho_{\parallel} j_y + \alpha_{\parallel} \frac{\partial T}{\partial y}.$$

Проинтегрируем по  $y$  последнее равенство от  $B$  до  $A$  (рис. 10)

$$-\frac{1}{e} \int_B^A \frac{\partial \mu}{\partial y} dy = e \int_B^A \rho_{\parallel} j_y dy + \int_B^A \alpha_{\parallel} \frac{\partial T}{\partial y} dy.$$

Считая, что  $\alpha_{\parallel}$  не зависит явно от  $\mathbf{r}$ , получим

$$-\frac{1}{e} (\mu_A - \mu_B) = e \int_B^A \rho_{\parallel} j_y dy + \alpha_{\parallel} (T_1 - T_3).$$

$-\frac{1}{e}(\mu_A - \mu_B)$  – разность потенциалов  $V_{BA}$  между точками  $A$  и  $B$ , поэтому

$$V_{BA} = e \int_B^A \rho_{\parallel} j_y dy + \alpha_{\parallel} (T_1 - T_3). \quad (17.1)$$

Аналогично можно записать

$$V_{CB} = e \int_C^B \rho_{\perp} j_x dx + \alpha_{\perp} (T_3 - T_2). \quad (17.2)$$

Интегралы в формулах (17.1) и (17.2) представляют собой падения напряжений вдоль  $AB$  и  $CB$ . Это падение напряжения обусловлено наличием вихревого тока. Из (17.1) и (17.2) следует, что если имеется вихревой ток, то

$$\alpha_{\parallel} \neq \frac{V_{BA}}{T_1 - T_3}, \quad \alpha_{\perp} \neq \frac{V_{CB}}{T_3 - T_2},$$

т.е. по измерению разности потенциалов и разности температур нельзя измерить термоЭДС.

Рассмотрим эксперименты, которые подтверждают наличие вихревых токов.

На рис. 11 показана термоэлектрически анизотропная

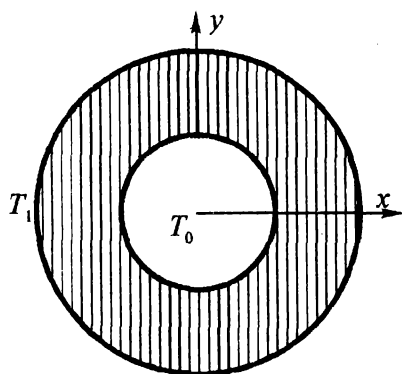


Рис. 11.

пластинка, вырезанная в виде кольца (для простоты теоретических расчетов). Внутренняя сторона кольца имеет температуру  $T_0$ , а внешняя –  $T_1$ . При наличии градиента температуры, направленного по радиусу кольца, в кольце возникают вихревые токи, которые замыкаются в каждом квадранте (рис. 12, рис. 13).

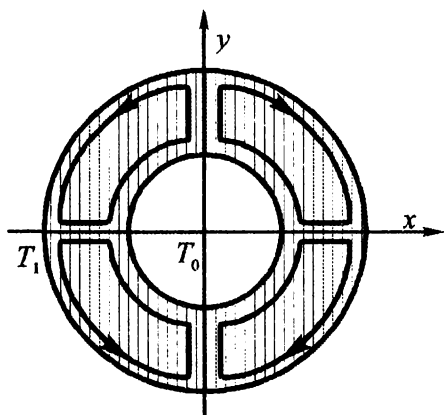


Рис. 12.

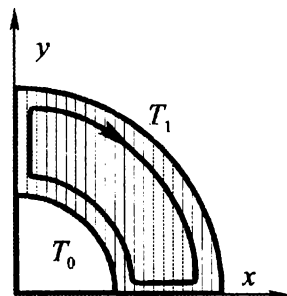


Рис. 13.

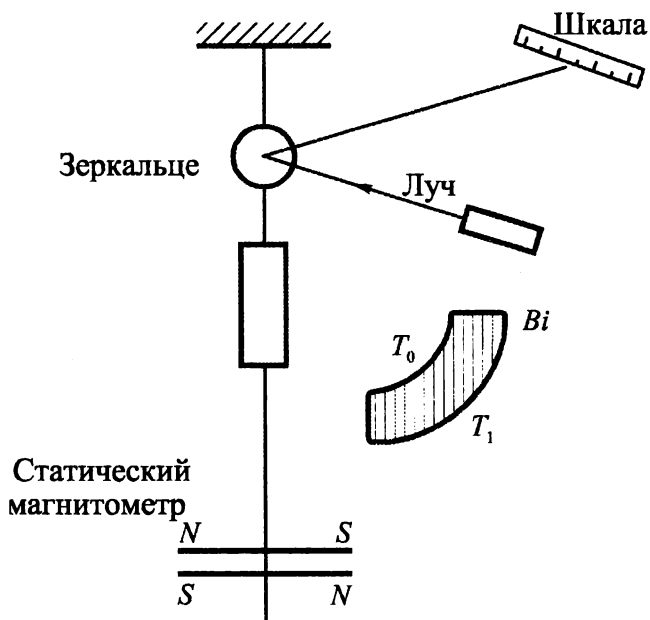


Рис. 14.

Замкнутые токи в каждом квадранте должны создавать магнитные моменты, экспериментальное обнаружение которых приводит к заключению о существовании вихревых токов. Для эксперимента, однако, не годится кольцо, т.к. направление токов в каждом квадранте такое, что в целом магнитный момент кольца равен нулю. Для исследования вихревых токов вырезался один квадрант (рис. 13). Схема опыта представлена на рис. 14.

В таком эксперименте впервые были обнаружены термоэлектрические вихревые токи. В качестве термоэлектрически анизотропного материала был взят висмут. Магнитный момент вихревых токов обнаруживался при помощи магнитометра, вблизи которого располагалась пластинка висмута. Сила вихревого тока определяется по величине измеренного магнитного момента. При заданной разности температуры  $\Delta T = T_0 - T_1$  величина вихревого тока пропорциональна величине анизотропии кристалла, равной разности  $(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})$

$$I = c (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}), \quad (17.3)$$

где  $c$  – коэффициент пропорциональности.

По измеренному вихревому току (17.3) можно определить анизотропию термоЭДС  $(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})$ . Для  $Bi$ , например, при  $T_0 = 300$  К  $\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp} = 40 \div 50$  мкВ/К. Для сравнения экспериментальных результатов с теоретическими сопоставлялись температурная зависимость анизотропии термоЭДС, вычисленной из данных по температурной зависимости силы тока (формула (17.3)), с непосредственными измерениями температурной зависимости анизотропии термоЭДС. Результаты сопоставлений показаны на рис. 15.



Рис. 15.

## 18. Поперечная термоЭДС. Анизотропный термоэлемент

Обратим внимание на направление вихревого тока в анизотропной пластинке (рис. 16).

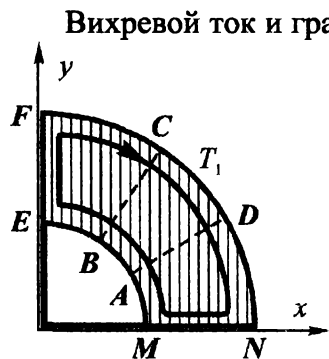


Рис. 16.

Вихревой ток и градиент температуры совпадают в направлениях  $EF$  и  $MN$  и взаимно перпендикулярны в направлениях  $AB$  и  $CD$ . Таковы же взаимные направления градиента температуры и электрического поля. Если теперь вырезать из квадранта пластинку  $ABCD$ , то те вихревые токи, которые замыкаются в квадранте, теперь исчезнут, но зато между гранями  $AB$  и  $CD$  появится

разность потенциалов. Это новое, что появляется в термоэлектрически анизотропном кристалле. По-прежнему будет существовать также продольная ЭДС между гранями  $AD$  и  $BC$ . Если вырезать из квадранта подобные пластинки возле  $EF$  и  $MN$ , то в этих пластинках поперечная ЭДС будет равна нулю. Все дело в том, что в этом случае градиент температуры направлен вдоль оси кристаллов (возле  $EF$ ) или перпендикулярно к ней (возле  $MN$ ). В пластинке же

$ABCD$  градиент температуры направлен под углом к оси кристалла.

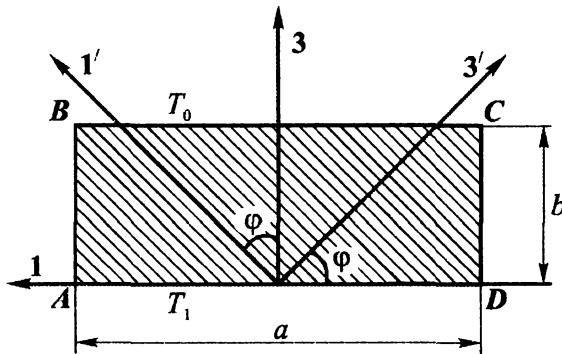


Рис. 17.

Рассмотрим вопрос подробнее и получим формулу для термоЭДС. На рис. 17 показана вырезанная пластинка  $ABCD$ , имеющая длину  $a$  и ширину  $b$ . В кристаллографических осях  $1', 2', 3'$  тензор термоЭДС имеет вид:

$$\hat{\alpha} = \begin{pmatrix} \alpha_{\parallel} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{\perp} \end{pmatrix}.$$

Вычислим компоненты тензора  $\alpha$  в осях 1, 2, 3 повернутых относительно  $1', 2', 3'$  на угол  $\varphi$  в плоскости  $(1', 3')$ . Согласно правилам преобразования компонентов тензора

$$\alpha_{ik} = \sum_{lm} \gamma_{le} \gamma_{km} \alpha'_{em}$$

Учитывая, что  $\alpha'_{11} = \alpha_{\parallel}$ ,  $\alpha'_{22} = \alpha'_{33} = \alpha_{\perp}$ ,  $\alpha_{ik} = 0$  при  $i \neq k$  и используя таблицу 2, в которой указаны направляющие косинусы между старыми  $i'$  и новыми  $i$  осями, получаем:

$$\begin{aligned} \alpha_{11} &= \sum_{lm} \gamma_{le} \gamma_{lm} \alpha'_{em} = \\ &= \gamma_{11} \gamma_{11} \alpha'_{11} + \gamma_{12} \gamma_{12} \alpha'_{22} + \gamma_{13} \gamma_{13} \alpha'_{33} = \alpha_{\parallel} \sin^2 \varphi + \alpha_{\perp} \cos^2 \varphi \end{aligned} ;$$

$$\alpha_{22} = \alpha_{\perp}; \quad \alpha_{33} = \alpha_{\parallel} \cos^2 \varphi + \alpha_{\perp} \sin^2 \varphi;$$

$$\alpha_{12} = \alpha_{21} = 0; \quad \alpha_{23} = \alpha_{32} = 0;$$

$$\alpha_{13} = \alpha_{31} = (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \sin \varphi \cos \varphi.$$

Таблица 2

$i \backslash l$	1'	2'	3'
1	$\sin \varphi$	0	$-\cos \varphi$
2	0	1	0
3	$\cos \varphi$	0	$\sin \varphi$

В новых координатах 1, 2, 3 тензор  $\hat{\alpha}$  имеет вид

$$\hat{\alpha} = \begin{vmatrix} \alpha_{\parallel} \sin^2 \varphi + \alpha_{\perp} \cos^2 \varphi & 0 & (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \sin \varphi \cos \varphi \\ 0 & \alpha_{\perp} & 0 \\ (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \sin \varphi \cos \varphi & 0 & \alpha_{\parallel} \cos^2 \varphi + \alpha_{\perp} \sin^2 \varphi \end{vmatrix}.$$

Запишем термоэлектрическое поле  $E_T = \hat{\alpha} \nabla T$  в компонентах

$$E_i^T = \sum_k \alpha_{ik} \frac{\partial T}{\partial x_k}.$$

Так как градиент температуры направлен по оси 2 (рис. 17), то

$$\frac{\partial T}{\partial x_1} = \frac{\partial T}{\partial x_2} = 0$$

и тогда 
$$E_1^{(T)} = \alpha_{13} \frac{\partial T}{\partial x_3} = (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \sin \varphi \cos \varphi \frac{\partial T}{\partial x_3}.$$

Поперечная ЭДС по определению равна

$$\varepsilon = \int_0^a E_1^{(T)} dx_1 = E_1^{(T)} a = V(0) - V(a).$$

Если распределение температуры линейное, то

$$\frac{\partial T}{\partial x_3} = \frac{T_0 - T_1}{b}$$

и 
$$\varepsilon = (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \sin \varphi \cos \varphi (T_0 - T_1) \frac{a}{b}. \quad (18.1)$$

Нас интересует максимальная ЭДС, поэтому пластинку вырезают так, чтобы  $\varphi = 45^\circ$ . Формула (18.1) приобретает вид

$$\varepsilon = \frac{1}{2} (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) (T_0 - T_1) \frac{a}{b}. \quad (18.2)$$

Если к боковым сторонам пластинки присоединить внешнюю нагрузку, то по цепи, состоящей из пластинки и подключенной к ней нагрузки, потечет электрический ток. Пластика является, таким образом, источником тока и её называют поэтому анизотропным термоэлементом. Формула (18.2) дает возможность определить ЭДС анизотропного термоэлемента.

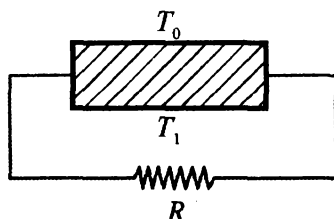


Рис. 18.

## 19. Сравнение анизотропного термоэлемента с термопарой

Запишем формулу для ЭДС термопары

$$\varepsilon = (\alpha_p - \alpha_n) (T_0 - T_1). \quad (19.1)$$

Сравнивая (18.2) и (19.1), сразу замечаем одно существенное различие – ЭДС анизотропного термоэлемента за-



висит от его размеров, ЭДС термопары не зависит от размеров термопары. Это дает сразу же анизотропному термоэлементу преимущество: ЭДС анизотропного термоэлемента можно повышать, уменьшая ширину  $b$  и увеличивая  $a$ . Это, вообще говоря, проще, чем подбирать  $p$ - и  $n$ - ветви термопары для увеличения её ЭДС. К тому же возможность увеличения ЭДС термоэлемента за счет изменения формы выглядит неограниченной. Всё дело сводится к технологии получения длинных и тонких пластинок термоэлектрически анизотропного вещества. В этом, однако, существуют трудности. Анизотропный термоэлемент имеет ещё то преимущество по сравнению с термопарой, что в нем отсутствует спай. Это преимущество особенно сказывается тогда, когда для повышения чувствительности нужно применять много последовательно соединенных термопар, вследствие чего уменьшается надежность прибора (выход из строя одного спаивания приводит к порче всей батареи термопар). В случае анизотропного термоэлемента для повышения чувствительности достаточно увеличить длину используемого кристалла.

Приводим сравнение ЭДС анизотропного термоэлемента, сделанного из  $CdSb$ , и ЭДС медно – константановой термопары

$$CdSb : \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp} = 150 \text{ мкВ/К} = 150 \cdot 10^{-6} \text{ В/К},$$

$$a = 1 \text{ см}, b = 0.05 \text{ см}, T_0 - T_1 = 100 \text{ К},$$

$$\varepsilon = \frac{1}{2} 150 \cdot 10^{-6} \cdot 100 \cdot \frac{1}{0.05} = 0.15 \text{ В}.$$

$$\text{Медь-константан : } T_0 - T_1 = 100 \text{ К}, \varepsilon = 0.004 \text{ В}.$$

## **20. Некоторые применения анизотропного термоэлемента**

Приведем некоторые примеры применения анизотропных термоэлементов из антимонида кадмия.

1. Разработан опытный бесконтактный измеритель температур для прокатного стана. Неудобство применяемых в настоящее время термопарных измерителей температуры заключается в необходимости их контакта с прокатываемым слитком, что устраняется использованием более чувствительных анизотропных термоэлементов.

2. Исследование возможности регистрации мощности СВЧ при помощи анизотропных термоэлементов. Проведенные испытания показали, что анизотропный термоэлемент обладает большой чувствительностью и дает достаточно большой сигнал.

3. Разработано устройство для регистрации ультразвука с помощью анизотропных термоэлементов. Полученный термоэлектрический прибор является широкополосным приемником УЗ, обладающим высокой чувствительностью (на 2-3 порядка выше термопарных приемников), при этом практически не является чувствительным к электрическим наводкам и помехам.

3. На основе анизотропных термоэлементов из антимонида кадмия разработан термоэлектрический прибор для регистрации излучения оптических квантовых генераторов с широким диапазоном измеряемых энергий, что позволяет использовать его для регистрации излучения ОКГ, работающим как в непрерывном режиме генерации, так и в импульсном. При этом он обладает чувствительностью, превышающей на 2-3 порядка чувствительность тепловых приемников. Разработанный прибор практически не является чувствительным к электрическим наводкам и облада-

ет линейной характеристикой в широком диапазоне измеряемых энергий (3-4 порядка).

5. Разработан дифференциальный измеритель энергии излучения светодиодов малой мощности на анизотропных термоэлементах. По сравнению с применявшимися для этой цели фотоэлементами разработанный прибор обладает тем преимуществом, что является неселективным.

В настоящее время разработаны устройства с анизотропными термоэлементами для регистрации инфракрасного излучения, измерения вакуума.

Анизотропные термоэлементы используются как датчики достаточно больших напряжений при малых разностях температур.

## **21. Краткая историческая справка**

– Существование поперечной термоЭДС было предсказано еще в 1852 году В.Томсоном (лорд Кельвин) в его работе «О динамической теории тепла», в которой приводится формула, аналогичная (18.2). Правда, Томсон не связывал появление поперечной ЭДС с вихревым характером термоэлектрического поля в анизотропных средах. Однако, предсказание Томсона не имело практического применения ни в 19 веке, ни в первой половине 20 века.

– С экспериментальной стороны это явление со времени его предсказания изучалось всего лишь в нескольких работах. Никаких систематических исследований в этой области не проводилось.

– В 1963 году Hartman T.C. и Honig J.M. опубликовали работу, в которой изложена феноменологическая теория гальванотермомагнитного генератора. В частном случае отсутствия магнитного поля этот генератор является анизотропным термоэлементом. В этом случае они получили выражение для КПД, совпадающее с выражением для КПД

анизотропного термоэлемента. Однако никаких конкретных исследований этого генератора, а также сообщений о природе анизотропии термоЭДС они не приводят.

– В 1965 году появилась статья Лукаша, в которой указывалось, что непотенциальный характер термоэлектрического поля в анизотропных средах был установлен Лукашем в дипломной работе, выполненной под руководством известного немецкого профессора Колера, но в этой статье не содержится никаких указаний на то, что на этом принципе можно разработать термоэлемент.

В конце 60-х годов 20 столетия Комитет по делам изобретений и открытий при Совете Министров СССР принял решение о патентовании анизотропных термоэлементов из *CdSb* в США, ФРГ, Японии, Англии и Франции.

## 22. Механизмы возникновения анизотропии термоЭДС

Как видно из формулы (18.2), ЭДС анизотропного термоэлемента зависит от разности  $(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})$ , которая характеризует анизотропию термоЭДС. Экспериментально наблюдалось сравнительно мало веществ с заметной анизотропией термоЭДС. В таблице 3 приводятся значения  $\Delta\alpha = (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})$  для некоторых материалов.

В *Sb* и *Bi* количество свободных электронов на несколько порядков меньше, чем в металлах, поэтому  $\alpha$  и  $\Delta\alpha$  в *Sb* и *Bi* больше, чем в металлах.

Для целенаправленного поиска термоэлектрически анизотропных веществ необходимо выяснить механизмы возникновения анизотропии термоЭДС. Тензор второго ранга  $\hat{\alpha}$  в кристаллографических осях одноосного кристалла имеет вид

$$\hat{\alpha} = \begin{pmatrix} \alpha_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{\parallel} \end{pmatrix}.$$

Таблица 3.

Вещество	$T, ^\circ\text{C}$	$\alpha_{\parallel},$ мкВ/К	$\alpha_{\perp},$ мкВ/К	$\Delta\alpha,$ мкВ/К
<i>Zn</i>	0	0.42	2.16	-1.74
	100	0.8	3.4	-2.6
<i>Cd</i>	0	-0.04	3.16	-3.2
	100	2.0	7.2	-5.2
<i>Sn</i>	0	-0.7	-1.5	0.8
	100	-1.1	-1.5	0.4
<i>Hg</i>	-76	-2.2	-4.5	2.3
<i>Sb</i>	0	20.6	46.8	-26.8
	100	25.0	53.0	-28.0
<i>Bi</i>	0	-110.0	-54.0	-56.0
	18	-96.6	-58.0	-38.6
	100	-95.0	-59.0	-36.0

Одноосных кристаллов существует много, но только в некоторых из них  $\alpha_{\parallel}$  отлично от  $\alpha_{\perp}$ . То, что во многих одноосных кристаллах  $\alpha_{\parallel} = \alpha_{\perp}$ , не противоречит требованию симметрии, т.к. симметрия требует обязательного равенства двух диагональных компонент тензора второго ранга, взятого в кристаллографических осях, и равенства нулю недиагональных компонент. В отношении же третьей компоненты симметрия не накладывает никакого ограничения:  $\alpha_{\parallel}$  может быть равна  $\alpha_{\perp}$ , а может и не быть равна. Рассмотрим некоторые известные в настоящее время механизмы возникновения анизотропии термоЭДС.

1. Имеется один тип носителей тока с анизотропной массой и один механизм рассеяния. Кинетическая теория дает следующее выражение для тензора термоЭДС

$$\alpha_{ii} = \frac{1}{eT} \frac{\int \tau_{ii} \frac{\partial n}{\partial \epsilon} v_i^2 (\epsilon - \mu) d\tau_p}{\int \tau_{ii} \frac{\partial n}{\partial \epsilon} v_i^2 d\tau_p}, \quad (22.1)$$

что аналогично (15.1) для изотропного случая.

Для рассеяния на акустических фононах и примесных ионах кинетическая теория дает следующее выражение для тензора времени релаксации

$$\tau_{ii} = \lambda_{ii} \epsilon^s, \quad (22.2)$$

где  $\lambda_{ii}$  не зависит от энергии  $\epsilon$ , но зависит от эффективной массы,  $s$  – зависит от механизма рассеяния ( $s = \frac{1}{2}$  – для рассеяния на акустических фононах,  $s = \frac{3}{2}$  – на примесных ионах). Будем считать, что закон дисперсии  $\epsilon(\mathbf{k})$  является одним из следующих, обычно встречающихся,

а)  $\epsilon = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}$  – изотропный параболический закон;

б)  $\epsilon = \frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{k_x^2}{m_1} + \frac{k_y^2}{m_2} + \frac{k_z^2}{m_3} \right)$  – анизотропный параболический эллипсоидальный закон;

в)  $\epsilon \left( \frac{\epsilon}{\epsilon_g + 1} \right) = \frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{k_x^2}{m_1} + \frac{k_y^2}{m_2} + \frac{k_z^2}{m_3} \right)$  – анизотропный непараболический эллипсоидальный закон (Кейна),  $\epsilon_g$  – энергия запрещенной зоны, отделяющей зону проводимости от валентной зоны; слово эллипсоидальный относится к поверхности постоянной энергии в пространстве волнового

вектора  $\mathbf{k}$ . Непараболичность возникает тогда, когда  $\epsilon_g$  мало. В этом случае приходится рассматривать суперпозиции состояний зоны проводимости и валентной зоны. Вся анизотропия в выражении (22.1) заключена в  $\lambda_{ii}$ . В данном случае термоЭДС является изотропной, т.к. при подстановке (22.2) в (22.1)  $\lambda_{ii}$  в числителе и знаменателе сокращаются. Примером служит теллур.

2. Имеется один тип носителей и два механизма рассеяния (два или больше, но для простоты рассмотрим только два). Времена релаксации для каждого механизма следующие:

$$\tau_{ii}^{(1)} = \lambda_{ii}^{(1)} \epsilon^{s_1}, \quad \tau_{ii}^{(2)} = \lambda_{ii}^{(2)} \epsilon^{s_2}.$$

Определим общее время релаксации.

$$\frac{1}{\tau_{ii}} = \frac{1}{\tau_{ii}^{(1)}} + \frac{1}{\tau_{ii}^{(2)}},$$

$$\tau_{ii} = \frac{\tau_{ii}^{(1)} \tau_{ii}^{(2)}}{\tau_{ii}^{(1)} + \tau_{ii}^{(2)}} = \frac{\lambda_{ii}^{(1)} \lambda_{ii}^{(2)} \epsilon^{s_1+s_2}}{\lambda_{ii}^{(1)} \epsilon^{s_1} + \lambda_{ii}^{(2)} \epsilon^{s_2}}.$$

Подставляя последнее выражение в (22.1), получим

$$\alpha_{ii} = \frac{1}{eT} \frac{\int \frac{\epsilon^{s_1+s_2}}{\lambda_{ii}^{(1)} \epsilon^{s_1} + \lambda_{ii}^{(2)} \epsilon^{s_2}} \frac{\partial n}{\partial \epsilon} v_i^2 (\epsilon - \mu) d\tau_p}{\int \frac{\epsilon^{s_1+s_2}}{\lambda_{ii}^{(1)} \epsilon^{s_1} + \lambda_{ii}^{(2)} \epsilon^{s_2}} \frac{\partial n}{\partial \epsilon} v_i^2 d\tau_p}. \quad (22.3)$$

Из (22.3) следует, что анизотропия термоЭДС будет существовать. На рис. 19 показана зависимость анизотропии термоЭДС от температуры (по оси ординат откладывается безразмерная величина  $\Delta\alpha \frac{e}{k} = (\alpha_{||} - \alpha_{\perp}) \frac{1}{86}$ , т.к.  $k/e = 86$  мкВ/К).

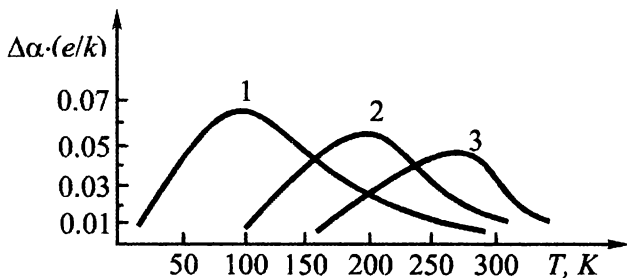


Рис. 19.

Кривые 1, 2, 3 соответствуют различным концентрациям носителей. Видно, что анизотропия термоЭДС имеет максимум при определенной температуре. Это объясняется тем, что при низких температурах преобладает рассеяние на ионах примеси и, значит, имеется только один механизм рассеяния; при высоких температурах преобладает рассеяние на фононах и опять – один механизм рассеяния. Максимум соответствует тому случаю, когда оба механизма рассеяния являются существенными. Рассмотренный механизм рассеяния мало эффективен, т.к. дает  $\Delta\alpha \approx 1 \div 10$  мкВ/К, в то время как другие механизмы дают  $\Delta\alpha \approx 100 \div 200$  мкВ/К.

3. Имеется два типа носителей и один механизм рассеяния. Например, имеются дырки и электроны, а рассеяние происходит на фононах. Для простоты будем считать, что масса дырок изотропна, а масса электронов анизотропной. Электропроводность дырок  $\hat{\sigma}^{(p)}$  будет тогда изотропной, а электронов  $\hat{\sigma}^{(n)}$  – анизотропной. Запишем обобщенные законы для дырок и электронов, имея в виду, что электронная термоЭДС – изотропна (один механизм рассеяния и один тип носителей, поскольку говорим не о полной термоЭДС вещества)

$$j_i^{(p)} = \sigma^{(p)} E_i - \sigma^{(p)} \alpha^{(p)} \frac{\partial T}{\partial x_i}, \quad - \text{ для дырок,}$$



$$j_i^{(n)} = \sigma_i^{(n)} E_i - \sigma_i^{(n)} \alpha^{(n)} \frac{\partial T}{\partial x_i}, \quad - \text{ для электронов,}$$

где  $\sigma_i^{(n)}$  равно  $\sigma_{\parallel}^{(n)}$  или  $\sigma_{\perp}^{(n)}$ . Выражение для суммарного тока запишем в виде

$$j_i = \left( \sigma^{(p)} + \sigma_i^{(n)} \right) E_i - \left( \sigma^{(p)} \alpha^{(p)} + \sigma_i^{(n)} \alpha^{(n)} \right) \frac{\partial T}{\partial x_i},$$

или

$$j_i = \sigma_i E_i - \left( \sigma^{(p)} \alpha^{(p)} + \sigma_i^{(n)} \alpha^{(n)} \right) \frac{\partial T}{\partial x_i},$$

где  $\sigma_i = \sigma^{(p)} + \sigma^{(n)}.$

Полагая  $j_i = 0$ , получим

$$E_i = \frac{\sigma^{(p)} \alpha^{(p)} + \sigma_i^{(n)} \alpha^{(n)}}{\sigma_i} \frac{\partial T}{\partial x_i},$$

отсюда для термоЭДС вещества имеем

$$\alpha_i = \frac{\sigma^{(p)} \alpha^{(p)} + \sigma_i^{(n)} \alpha^{(n)}}{\sigma_i}. \quad (22.4)$$

Как видно, термоЭДС не является аддитивной величиной. Электропроводности складываются, а парциальные термоЭДС складываются с весами  $\frac{\sigma^{(p)}}{\sigma_i}$  и  $\frac{\sigma_i^{(n)}}{\sigma_i}$ . Находим

анизотропию термоЭДС

$$\Delta \alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp} = \frac{\sigma^{(p)} \alpha^{(p)} + \sigma_{\parallel}^{(n)} \alpha^{(n)}}{\sigma_{\parallel}} - \frac{\sigma^{(p)} \alpha^{(p)} + \sigma_{\perp}^{(n)} \alpha^{(n)}}{\sigma_{\perp}},$$

$$\Delta \alpha = \frac{\left( \alpha^{(p)} - \alpha^{(n)} \right) \sigma^{(p)} \left( \sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp} \right)}{\sigma_{\perp} \sigma_{\parallel}}. \quad (22.5)$$

Анизотропия термоЭДС, как следует из (22.5), связана с анизотропией электропроводности  $\Delta\sigma = \sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp}$ . Если рассеяние в полупроводниках происходит на фононах, то

$$\alpha^{(p)} = \frac{k}{e} \left( 2 - \frac{\mu^{(p)}}{kT} \right), \quad \alpha^{(n)} = -\frac{k}{e} \left( 2 - \frac{\mu^{(n)}}{kT} \right),$$

где  $\mu^{(n)}$  и  $\mu^{(p)}$  — химпотенциалы электронов и дырок,

$$\alpha^{(p)} - \alpha^{(n)} = \frac{k}{e} \left( 4 - \frac{\mu^{(p)} + \mu^{(n)}}{kT} \right),$$

где  $\mu^{(p)} + \mu^{(n)} = -\Delta E$  — ширина запрещенной зоны.

В этом случае

$$\Delta\alpha = \frac{k}{e} \left( 4 + \frac{\Delta E}{kT} \right) \frac{\sigma^{(p)} (\sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp})}{\sigma_{\parallel} \sigma_{\perp}}. \quad (22.6)$$

Как показывают расчеты, величина дроби  $\sigma^{(p)} (\sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp}) / \sigma_{\parallel} \sigma_{\perp}$  для разных веществ колеблется в пределах 0.1÷0.5. Оценим величину анизотропии термоЭДС *CdSb*, считая величину указанной дроби, равной 0.1 и  $\Delta E = 0.5$  эВ. Если  $T = 300$  К, то  $\Delta E / kT = 20$ ,  $\Delta\alpha = 86 \cdot 24 \cdot 0.1 \approx 200$  мкВ/К. Эксперимент дает  $\Delta\alpha = 100 \div 150$  мкВ/К.

Поскольку расчет дает значение близкое к экспериментальному, то это указывает на то, что при высоких температурах в *CdSb* рассеяние происходит на фононах.

Рассмотренный в этом пункте механизм возникновения анизотропии термоЭДС действует обычно при высоких температурах, когда проводимость становится смешанной (электронно-дырочной), и преобладает рассеяние на фононах.

Рассмотрим анизотропию термоЭДС висмута (рис. 20). Малое изменение в широком интервале температур до-

вольно значительной анизотропии термоЭДС  $Bi$  указывает на то, что в висмуте в указанном интервале температур имеются вырожденные электроны и дырки и один механизм рассеяния – на фононах.

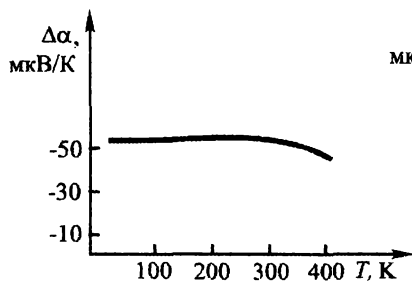


Рис. 20.

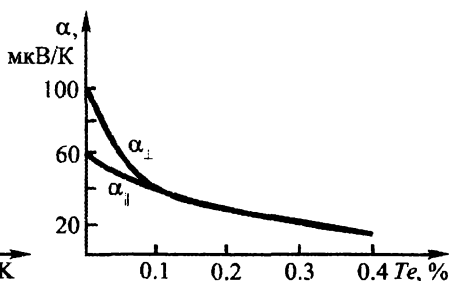


Рис. 21.

Если к висмуту добавлять теллур, то он уменьшает концентрацию дырок, и анизотропия постепенно исчезает, что видно на рис. 21.

4. Рассмотрим еще один механизм возникновения анизотропии термоЭДС, который связан с явлением увлечения электронов фононами.

Эффект увлечения впервые в 1938 году предсказал советский физик Л.Э. Гуревич. В 1956 г. Херринг предложил обратиться к этому эффекту для объяснения расхождений теоретической и экспериментальной зависимостей термоЭДС  $p\text{-Ge}$ . На рис. 22 сплошной линией отмечена экспериментальная кривая, пунктирной – теоретическая.

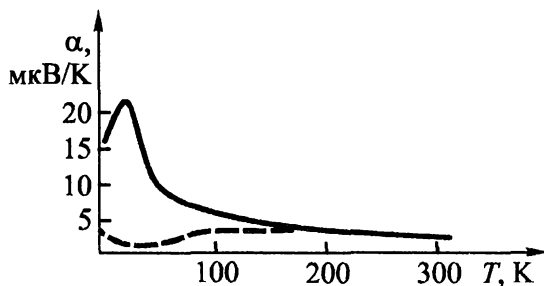


Рис. 22.

Расчет проводился по обычной электронной теории полупроводников. Расхождение при температуре  $T < 100$  К очень значительно, но именно при низких температурах увлечение электронов фононами заметно, что необходимо учитывать в расчетах.

Рассмотрим в общих чертах указанное явление. Представим себе неравномерно нагретый полупроводниковый стержень, в котором имеет место поток тепла. Фононы при этом находятся в неравновесном состоянии (т.к. теплопроводность связана с конвекцией фононов), имея преимущественный импульс в направлении более холодного конца. Сталкиваясь с электронами, фононы обмениваются с ними импульсами, в результате чего электроны получают средний импульс, направленный к холодному концу образца, таким образом, как бы увлекаются фононами. На холодном конце возникает избыток заряда. Этот избыток заряда вызывает дополнительное к существующему внутреннее электрическое поле, которое противодействует движению электронов и, следовательно, устанавливается стационарное состояние.

Вычислим это электрическое поле, создаваемое увлечением электронов фононами. Обозначим через  $E_\phi$  плотность энергии фононов,  $v_\phi$  – среднюю скорость фононов (скорость дрейфа фононов). Тогда поток энергии движущихся к холодному концу фононов равен  $E_\phi \cdot v_\phi$ . С другой стороны, этот же поток равен  $\kappa \frac{dT}{dx}$ . Значит,

$$v_\phi = \frac{\kappa}{E_\phi} \frac{dT}{dx}. \quad (22.7)$$

В полупроводниках с электронами взаимодействуют преимущественно длинноволновые фононы, т.е. в рассеянии участвует низкочастотная часть фононного спектра.

При низких температурах это следует прямо из того, что импульс фонона, сталкивающегося с электроном,

$$P_{\phi} = \frac{\hbar}{\lambda_{\phi}} \sim \sqrt{T}.$$

Так как в силу сохранения импульса при столкновении импульс фонона того же порядка, что и электрона, то

$$P_s \sim \sqrt{\varepsilon_{\varphi}} \sim \sqrt{T},$$

где  $\varepsilon_{\varphi}$  — средняя энергия электрона.

В связи с этим можно воспользоваться классическим результатом и записать  $E_{\phi} = cT$ , где  $c$  — удельная теплоемкость. В свою очередь, коэффициент теплопроводности можно записать в таком виде

$$\kappa = \frac{1}{3} c l_{\phi} s, \quad ,$$

$l_{\phi}$  — длина свободного пробега фонона,  $s$  — скорость звука. Таким образом,

$$\nu_{\phi} = \frac{l_{\phi} s}{3T} \frac{dT}{dx}. \quad (22.8)$$

Если рассеяние электронов происходит только на фононах или если фононы играют основную роль в процессах электронной релаксации, то можно утверждать, что увлекаемые электроны имеют дрейфовую скорость  $\nu_s$ , равную скорости дрейфа фононов

$$\nu_s = \nu_{\phi} = \frac{l_{\phi} s}{3T} \frac{dT}{dx}. \quad (22.9)$$

Появление такой скорости дрейфа электронов эквивалентно возникновению некоторого электрического поля. Другими словами, чтобы воспрепятствовать дрейфу электронов и возникновению электрического тока в образце,

должно возникать электрическое поле  $E$ , противостоящее фононному увлечению

$$E = \frac{v_s}{u}, \quad (22.10)$$

$u$  – подвижность электронов. Это и есть искомое добавочное электрическое поле. По определению

$$E = \alpha_\phi \frac{dT}{dx},$$

значит, термоЭДС увлечения или фононная термоЭДС  $\alpha_\phi$  равна

$$\alpha_\phi = \frac{l_\phi s}{3uT}. \quad (22.11)$$

Длину свободного пробега фононов выразим через время релаксации фононов  $\tau_\phi$

$$l_\phi = s\tau_\phi,$$

а подвижность электронов – через время релаксации электронов  $\tau_s$ , эффективную массу  $m^*$  и заряд электрона  $e$

$$u = \frac{e}{m^*} \tau_s.$$

Тогда  $\alpha_\phi$  примет вид

$$\alpha_\phi = \frac{m^* s^2}{3eT} \frac{\tau_\phi}{\tau_s}. \quad (22.12)$$

Фононная термоЭДС зависит от  $\frac{\tau_\phi}{\tau_s}$ , как это следует из (22.12). Найдем температурную зависимость  $\alpha_\phi$ . При рассеянии на фононах

$$\tau_s \sim T^{1.5}.$$

Время релаксации фононов  $\tau_\phi$  зависит от механизма, который приводит в равновесие фононы. Таким механизмом, как показал Херринг, является фонон-фононное взаимодействие. Тогда температурная зависимость  $\tau_\phi$  следующая

$$\tau_\phi \sim T^{-4}.$$

Значит,

$$\alpha_\phi \sim \frac{1}{T^{3,5}}. \quad (22.13)$$

Из (22.13) следует, что с повышением температуры  $\alpha_\phi$  быстро уменьшается, что связано с возрастанием числа столкновений фононов с электронами в 1 с. Утверждение, что  $\alpha_\phi \rightarrow \infty$  при  $T \rightarrow 0$  неверно. На самом деле, как показывает эксперимент (рис. 22), при  $T \rightarrow \infty$ ,  $\alpha_\phi \rightarrow \infty$ . Дело в том, что при очень низких температурах важным механизмом релаксации длинноволновых фононов становится рассеяние на границах образца. Длинноволновые фононы имеют длину свободного пробега намного превышающую ее среднее значение по всему фононному спектру. При понижении температуры длина свободного пробега увеличивается, и когда она достигает размеров образца при очень низких температурах, рассеяние длинноволновых фононов на границах образца становится основным. Но это рассеяние не зависит от температуры, поэтому в (22.12)  $\tau_\phi$  надо положить равным константе. Тогда

$$\alpha_\phi \sim \sqrt{T}. \quad (22.14)$$

Кроме того, при низких температурах существенным становится рассеяние носителей ионизированными примесями. Носители могут рассеивать полученный от фононного потока импульс на этих рассеивающих центрах. За счет

этого термоЭДС увлечения также уменьшается. Следовательно, при очень низких и при высоких температурах  $\alpha_{\phi}$  мала. В промежуточной же области имеется максимум, причем, величина и температура, при которой он наблюдается, зависят от чистоты образца и его размеров.

При наличии анизотропии эффективной массы носителей появление фоновой термоЭДС приводит к появлению анизотропии термоЭДС. При этом анизотропия термоЭДС может иметь место даже при одном типе носителей и одном механизме рассеяния.

На рис. 23 и рис. 24 приведены температурные зависимости  $\alpha_{ii}$  и анизотропии  $\Delta\alpha = \alpha_{33} - \alpha_{22}$  тройного сплава *ZnCdSb*.

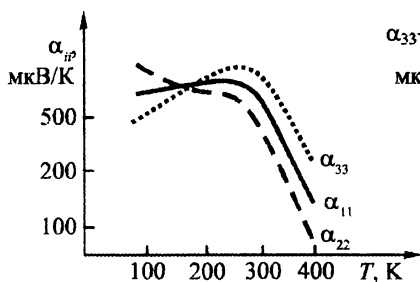


Рис. 23.

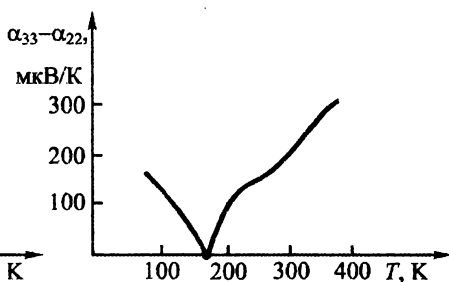


Рис. 24.

Наиболее значительна анизотропия термоЭДС в области 300-400 К, что соответствует смешанной проводимости и рассеянию на фононах. Область 150-250 К соответствует преобладанию одного типа носителей и рассеянию на ионах. Это возможно связано с появлением фоновой термоЭДС.

5. Возникновение анизотропии термоЭДС при деформации многодолинных полупроводников. Возьмем, например, *n-Ge*. Решетка *Ge* имеет кубическую симметрию, поэтому тензор второго ранга сводится к скаляру и никакой анизотропии термоЭДС в *Ge* не существует. Германий



является многодолинным полупроводником, имеющим 4 минимума энергии, которые расположены в направлениях [111] на границе зоны Бриллюэна. В силу кубической симметрии все 4 минимума энергетически эквивалентны. Что происходит с минимумами, если в направлении [111] произвести сжатие кристалла? Уровень энергии, соответствующий минимуму, расположенному по оси сжатия, опустится, а остальные уровни поднимутся (рис. 25).

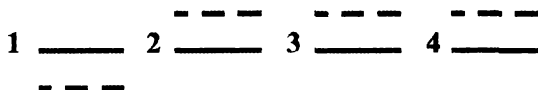


Рис. 25.

Сплошными линиями указаны уровни энергии четырех эквивалентных минимумов до деформации. Пунктирные линии соответствуют деформации сжатия. При растяжении кристалла в направлении [111] картина будет обратной (рис. 26)

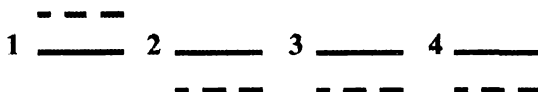


Рис. 26.

Без деформации электроны распределяются в каждом минимуме поровну. При наложении деформации электроны перераспределяются, их оказывается больше в тех минимумах энергии, которые энергетически более выгодны. В случае сжатия электронов окажется больше в 1-ом минимуме, в случае растяжения – во 2-ом, 3-ьем и 4-ом. Теоретический расчет дает следующую формулу для отношения числа электронов в 1-ом минимуме  $N^{(1)}$  к числу электронов в других минимумах  $N^{(k)}$  ( $k = 2, 3, 4$ )

$$\frac{N^{(1)}}{N^{(k)}} = e^{-0.122 \frac{P}{T}},$$

где  $P$  (кГ/см<sup>2</sup>) – давление,  $P < 0$  для сжатия,  $P > 0$  – для растяжения. Оценим это отношение для  $P = -8000$  кГ/см<sup>2</sup>,  $T = 100$  К.

$$\frac{N^{(1)}}{N^{(k)}} \approx e^{10} \approx 10^{4.3}. \quad (22.15)$$

В кристалле кубической сингонии тензор полной электропроводности  $\hat{\sigma}$  является скаляром. Парциальные электропроводности групп электронов, принадлежащих к разным долинам, анизотропны. Когда кристалл не деформирован, и число электронов в разных долинах одинаково, изотропная проводимость получается в результате сложения анизотропных парциальных электропроводностей. Когда же кристалл деформирован и происходит перераспределение электронов между долинами, кристалл теряет кубическую симметрию, и электропроводность становится анизотропной. В (22.15) рассматривался практически предельный случай, при котором все электроны сосредоточиваются в одной долине, минимум энергии которой лежит на оси сжатия. Для промежуточных значений  $P$  необходимо учитывать наличие электронов во всех долинах. Для термоЭДС имеем следующие соотношения:

$$\alpha^{(1)} \neq \alpha^{(2)} = \alpha^{(3)} = \alpha^{(4)}. \quad (22.16)$$

Анизотропии термоЭДС в каждом минимуме нет, но так как термоЭДС зависит от концентрации электронов, то отсюда и получается неравенство в (22.16). Выражение для термоЭДС (22.4) теперь запишется так

$$\alpha_{\parallel} = \frac{\alpha^{(1)}\sigma_{\parallel}^{(1)} + 3\alpha^{(2)}\sigma_{\parallel}^{(2)}}{\sigma_{\parallel}^{(1)} + 3\sigma_{\parallel}^{(2)}}, \quad (22.17)$$

$$\alpha_{\perp} = \frac{\alpha^{(1)}\sigma_{\perp}^{(1)} + 3\alpha^{(2)}\sigma_{\perp}^{(2)}}{\sigma_{\perp}^{(1)} + 3\sigma_{\perp}^{(2)}}. \quad (22.18)$$

Как зависит анизотропия термоЭДС  $\Delta\alpha = \alpha_{33} - \alpha_{22}$  от давления? При промежуточном значении  $P$  будет существовать максимум. На рис. 27 приводится график зависимости  $\Delta\alpha$  от сжатия  $P$  для  $n$ -Ge при 77 К.

При растяжении анизотропия термоЭДС получается меньшей, так как переходу электронов в три минимума соответствует большая симметрия кристалла, чем переходу электронов в один минимум при сжатии.

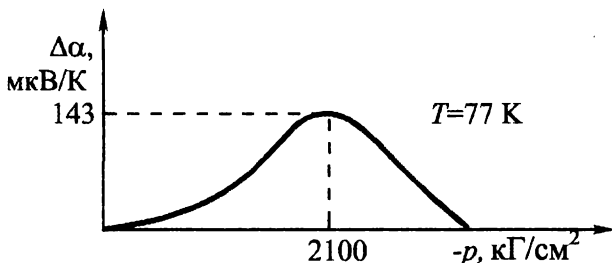


Рис. 27.

Несколько слов о влиянии сжатия на фононную термоЭДС. При  $P \rightarrow -\infty$   $\Delta\alpha$  не будет стремиться к нулю, т.к. фононная термоЭДС анизотропна при одном типе носителей. Теоретически расчеты дают очень значительное увеличение анизотропии термоЭДС при сжатии. На рис. 28 приводится теоретический график для  $n$ -Ge. Горизонтальный участок графика соответствует полному переходу электронов в один минимум.

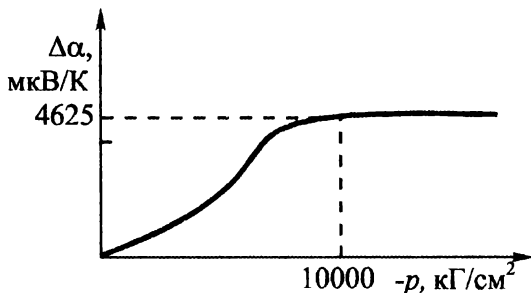


Рис. 28.

6. До сих пор все наши рассуждения относились к законам дисперсии  $\varepsilon(\mathbf{k})$  таким, которые описаны в п.1. В природе существуют и другие законы дисперсии, например, в *Bi* и *CrSi<sub>2</sub>* была обнаружена следующая зависимость энергии от волнового вектора

$$\varepsilon \left( \frac{\varepsilon}{\varepsilon_g} + 1 \right) = \frac{\hbar^2}{2} \left[ \frac{k_x^2}{m_1} + \frac{k_y^2}{m_2} + \frac{k_z^2}{m_3} \right] + \frac{1}{\varepsilon_g} \frac{\hbar^4 k_y^4}{4m_2^2}. \quad (22.19)$$

Указанный закон дисперсии является непараболическим и неэллипсоидальным. Форма изоэнергетической поверхности в *Bi*, например, имеет следующий вид:



Как показывают расчеты, в этом случае даже при одном типе носителей и одном механизме рассеяния может существовать анизотропия термоЭДС. Обнаруженная экспериментально (рис. 29) анизотропия термоЭДС в *CrSi<sub>2</sub>* небольшая  $\Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp} = 86$  мкВ/К.

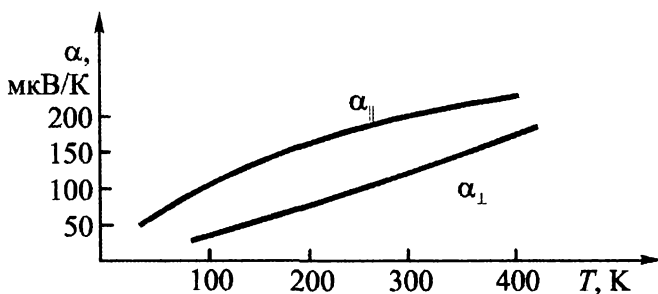


Рис. 29.

## 23. Явление Пельтье

Явление Пельтье состоит в том, что при пропускании электрического тока последовательно через два различных соприкасающихся проводника, имеющих одинаковую тем-

пературу, на стыке выделяется или поглощается тепло в зависимости от направления электрического тока и природы проводников. Это явление француз Пельтье открыл в 1834 году. Так как к этому времени уже был известен закон Джоуля-Ленца, то Пельтье предположил, что нашел отклонение от этого закона, т.е. закон Джоуля – Ленца надо было писать, как думал Пельтье, так

$$Q = RI^2 + AI,$$

где  $A$  – некоторая константа. Тогда выделяемое тепло зависело не только от величины знака, но и от направления (т.е. знака  $I$ ). Вскоре, однако, Ленц опроверг предположение Пельтье, указав на существенное различие тепла Пельтье и тепла Джоуля-Ленца. Именно тепло Джоуля-Ленца выделяется, как известно, во всем объеме проводника, тепло же Пельтье – только на стыке двух проводников. Для доказательства Ленц проделал опыт с двумя проводниками (висмутом и сурьмой), в месте соединения которых была лунка с каплей воды (рис. 30).

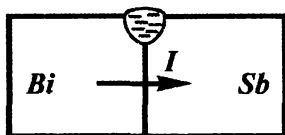


Рис. 30.

При пропускании тока  $I$  в одну сторону капля испарялась, а в другую – замерзала.

Такой эффект получается только на стыке, значит тепло выделяется только на поверхности соприкосновения полупроводников.

Обратимся теперь к обобщенному закону теплопроводности. Для простоты рассмотрим изотропный случай

$$\mathbf{q} = -\kappa \Delta T + \text{Пей},$$

и покажем, что явление Пельтье содержится в этом законе

и обусловлено вторым членом. Если проводники находятся при одинаковой температуре, то  $\nabla T = 0$  и

$$\mathbf{q}_n = \Pi e \mathbf{j}. \quad (23.1)$$

Подсчитаем количество тепла, которое выделяется в объеме  $abcd$ , включающем в себя стык двух проводников  $A$  и  $B$  (рис. 31), через который проходит ток  $e \mathbf{j}$ .

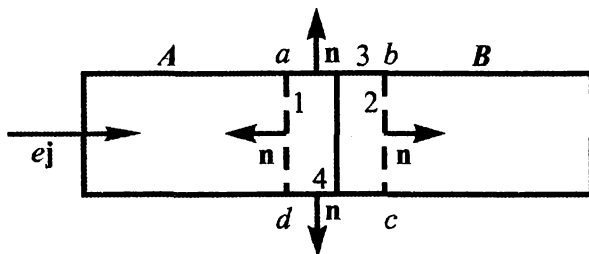


Рис. 31.

Если  $(\mathbf{q}_n \mathbf{n}) ds$  – поток тепла через элемент поверхности  $ds$ , где  $\mathbf{n}$  – внешняя нормаль к поверхности, то количество указанного тепла определяется интегралом по поверхности объема

$$Q = - \oint (\mathbf{q}_n \mathbf{n}) ds. \quad (23.2)$$

Разобьем замкнутую поверхность на четыре поверхности: 1, 2, 3 и 4. Тогда (23.2) запишется

$$Q = - \int_{(1)} (\mathbf{q}_n \mathbf{n}) ds - \int_{(2)} (\mathbf{q}_n \mathbf{n}) ds - \int_{(3)} (\mathbf{q}_n \mathbf{n}) ds - \int_{(4)} (\mathbf{q}_n \mathbf{n}) ds. \quad (23.3)$$

Третий и четвертый интегралы в (23.3) равны нулю, т.к. скалярное произведение  $(\mathbf{q}_n \mathbf{n})$  равно нулю на боковых поверхностях. Предположим, что проводники  $A$  и  $B$  однородны, тогда коэффициенты  $\Pi_A$  и  $\Pi_B$  являются константами и (23.3) можно записать

$$Q = -\Pi_A e \int_{(1)} (\mathbf{j} \mathbf{n}) ds - \Pi_B e \int_{(2)} (\mathbf{j} \mathbf{n}) ds. \quad (23.4)$$

В первом интеграле скалярное произведение  $(\mathbf{j} \mathbf{n})$  при указанном направлении тока (рис. 31) равно  $-\mathbf{j}$ , а во втором  $+\mathbf{j}$ , поэтому

$$Q = \Pi_A e j \int_{(1)} ds - \Pi_B e j \int_{(2)} ds = \Pi_A e j s - \Pi_B e j s = \Pi_A I - \Pi_B I,$$

где  $I$  — сила тока,

$$Q_{\Pi} = (\Pi_A - \Pi_B) I. \quad (23.5)$$

Формула (23.5) представляет собой выражение для тепла Пельтье. Если проводники  $A$  и  $B$  одинаковы, то из (23.5) следует, что тепло Пельтье  $Q_{\Pi} = 0$ . Значит, в однородном проводнике тепло Пельтье не выделяется, хотя поток тепла Пельтье  $q_{\Pi}$  существует, если есть электрический ток. Из (23.5) и (23.4) следует также, что при изменении направления электрического тока знак тепла Пельтье  $Q_{\Pi}$  меняется на обратный. Если при одном направлении тока  $Q_{\Pi} > 0$ , что соответствует выделению тепла в объеме, то при обратном направлении будем иметь  $Q_{\Pi} < 0$ , что соответствует поглощению тепла из объема.

Эффект Пельтье находит применение в различных охлаждающих устройствах. Основным элементом таких устройств является стык двух различных однородных кристаллов. Охлаждение происходит при соответствующем направлении тока.

Эффект Пельтье тесно связан с эффектом Зеебека. Эта связь в отсутствии магнитного поля устанавливается вторым соотношением Томсона (оно же соотношение Онзагера)

$$\Pi_{ik} = T \alpha_{ki}. \quad (23.6)$$

Томсон еще в 19-м веке показал, что для изотропных тел

$$\Pi = T\alpha. \quad (23.7)$$

Это, так называемое второе соотношение Томсона, является частным случаем соотношения Онзагера (23.6).

## 24. Поперечный эффект Пельтье в анизотропном случае

В предыдущем параграфе мы рассмотрели явление Пельтье в изотропных средах, когда тепло Пельтье выделяется только на стыке двух однородных, но различных проводников. Рассмотрим теперь, к чему может привести существование потока тепла Пельтье в однородном анизотропном проводнике.

Пусть у нас имеется анизотропная пластинка, по которой протекает постоянный электрический ток  $e\mathbf{j}$ , как показано на рис. 32.

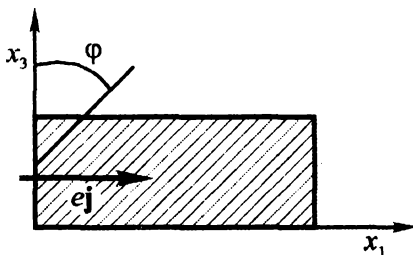


Рис. 32.

В координатах  $x_1, x_2, x_3$  проекции плотности потока тепла запишутся как

$$q_i = -\sum \kappa_{ik} \frac{\partial T}{\partial x_k} + e \sum \Pi_{ik} j_k, \quad i, k = 1, 2, 3.$$

Наложим такие условия



$$\frac{\partial T}{\partial x_k} = 0, \quad \vec{j} = (j_1, 0, 0).$$

Тогда

$$q_i = e\Pi_{i1}j_1 \quad (24.1)$$

Из (24.1) следует, что, кроме потока тепла Пельтье в направлении электрического тока

$$q_1 = e\Pi_{11}j_1,$$

существует еще поток тепла Пельтье в поперечном направлении

$$q_3 = e\Pi_{31}j_1, \quad (24.2)$$

если  $\Pi_{31} \neq 0$ . Воспользовавшись формулами преобразования компонент тензора (см. п.15, гл.2), (24.2) можем записать так

$$q_3 = e(\Pi_{\parallel} - \Pi_{\perp})j_1 \sin \varphi \cos \varphi \quad (24.3)$$

или

$$q_3 = eT(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})j_1 \sin \varphi \cos \varphi. \quad (24.4)$$

Возникновение поперечного потока тепла  $q_3$  в анизотропных средах называется поперечным эффектом Пельтье. Этот эффект связан, как видно из (24.4), с анизотропией термоЭДС. Физический смысл поперечного эффекта Пельтье состоит в том, что при протекании электрического тока под углом  $\varphi$  к кристаллографической оси возникает перпендикулярный к электрическому току поток тепла. Если та грань, к которой направлен поток тепла, соединена с термостатом, а противоположная адиабатически изолирована, то последняя будет охлаждаться.

## 25. Явление Бриджмена

В 1925-1926 годах Бриджмен открыл явление, названное впоследствии его именем, которое состоит в том, что в изотермических условиях в анизотропной пластинке (рис. 33) имеется выделение дополнительного к теплу Джоуля тепла в тех местах, где линии электрического тока изгибаются.

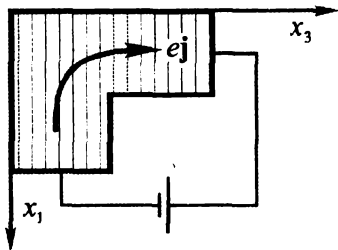


Рис. 33.

Это тепло и называется теплом Бриджмена. Явление Бриджмена по существу есть своеобразное проявление эффекта Пельтье. Покажем, что явление Бриджмена существует только в анизотропной среде. При  $T = \text{const}$   $\mathbf{q} = \mathbf{q}_H = \hat{\Pi} e \mathbf{j}$ . В элементе объема  $d\tau$  выделяется тепло Бриджмена

$$Q_B = \text{div} \mathbf{q}_H \quad (25.1)$$

Будем считать среду однородной, тогда  $\hat{\Pi}$  от координаты не зависит

$$Q_B = \text{div} \mathbf{q}_H = \sum_i \frac{\partial q_i}{\partial x_i} = e \sum_{i,k} \Pi_{ik} \frac{\partial j_k}{\partial x_i}. \quad (25.2)$$

Сразу видно, что при стационарном токе в изотропном случае  $Q_B$  равно нулю, т. к.

$$\Pi_{ik} = \Pi \delta_{ik},$$

$$Q_E = e\Pi \sum_{i,k} \delta_{ik} \frac{\partial j_k}{\partial x_i} = e\Pi \sum_i \frac{\partial j_i}{\partial x_i} = e\Pi \operatorname{div} \mathbf{j} = 0.$$

В анизотропном случае в кристаллографических осях

$$Q_E = e(\Pi_{11} \frac{\partial j_1}{\partial x_1} + \Pi_{33} \frac{\partial j_3}{\partial x_3}) = e(\Pi_{\parallel} \frac{\partial j_1}{\partial x_1} + \Pi_{\perp} \frac{\partial j_3}{\partial x_3}), \quad (25.3)$$

если считать

$$\Pi_{11} = \Pi_{\parallel}, \quad \Pi_{33} = \Pi_{\perp}.$$

В силу стационарности

$$\frac{\partial j_1}{\partial x_1} + \frac{\partial j_3}{\partial x_3} = 0, \quad \frac{\partial j_3}{\partial x_3} = -\frac{\partial j_1}{\partial x_1},$$

поэтому

$$Q_E = e(\Pi_{\parallel} - \Pi_{\perp}) \frac{\partial j_1}{\partial x_1} = eT(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \frac{\partial j_1}{\partial x_1}. \quad (25.4)$$

Тепло Бриджмена зависит, оказывается, от анизотропии термоЭДС, так что не во всякой анизотропной среде, а только в термоэлектрически анизотропной оно выделяется (или поглощается в зависимости от направления тока). Вычислим теперь тепло Бриджмена, которое выделяется на изгибе  $ABCDEF$  (рис. 34).

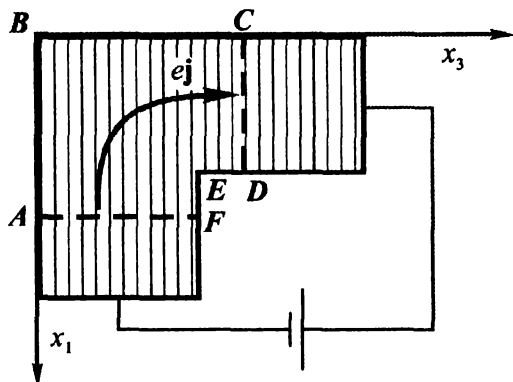


Рис. 34.

$$Q_E = \oint_{ABCDEF} (\mathbf{n} \mathbf{q}_n) dS = \oint_{ABCDEF} (\mathbf{n} \hat{\Pi} \mathbf{e} \mathbf{j}) dS = e \cdot \oint_{ABCDEF} \sum_{i,k} n_i \Pi_{ik} j_k dS,$$

где  $\mathbf{n}$  – внешняя нормаль к поверхности  $ABCDEF$ . Так как линии тока перпендикулярны к внешней нормали на участке  $ABC$  и  $DEF$ , то

$$Q_E = e \int_{AF} \sum_{i,k} n_i \Pi_{ik} j_k dS + e \int_{CD} \sum_{i,k} n_i \Pi_{ik} j_k dS$$

Векторы  $\mathbf{n}$  и  $\mathbf{j}$  имеют такие компоненты:

$\mathbf{n}(1,0,0)$ ;  $\mathbf{j}(-j_1,0,0)$  – на поверхности  $AF$

$\mathbf{n}(0,0,1)$ ;  $\mathbf{j}(0,0,j_3)$  – на поверхности  $CD$ .

Следовательно,

$$\begin{aligned} Q_E &= e \int_{AF} \Pi_{11}(-j_1) dS + e \int_{CD} \Pi_{33} j_3 dS = \\ &= e \Pi_{11} \int_{AF} (-j_1) dS + e \Pi_{33} \int_{CD} j_3 dS = (\Pi_{33} - \Pi_{11}) I, \end{aligned} \quad (25.5)$$

где сила тока

$$I = e \int_{AF} (-j_1) dS = e \int_{CD} j_3 dS.$$

Как следует из (25.5), а также из (25.4), тепло Бриджмена выделяется только на изгибах, т.к. на прямолинейных участках скобка в (25.5) и  $\frac{\partial j_1}{\partial x_1}$  в (25.4) равны нулю.

## 26. Термоэлемент Юсти и его сравнение с анизотропным элементом

Термоэлемент Юсти изготовлен из кадмия. Элементарная ячейка кадмия имеет форму гексагональной призмы (рис. 35). У кадмия термоЭДС не только анизотропна  $\alpha_{\parallel} \neq \alpha_{\perp}$  но и разных знаков (на рис. 35 отмечены кристал-

лографические оси, вдоль которых указаны знаки термоЭДС).

Из монокристалла кадмия вырезается лесенка, как показано на рис. 36. Если через такую лесенку пропустить электрический ток, то на одних изгибах будет выделяться тепло Бриджмена, а на других – поглощаться (вследствие разного искривления линий тока).

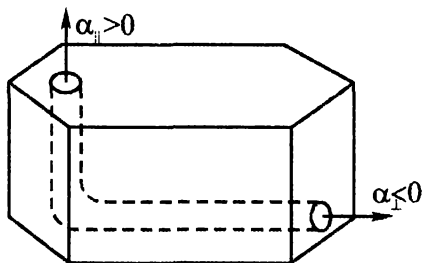


Рис. 35.

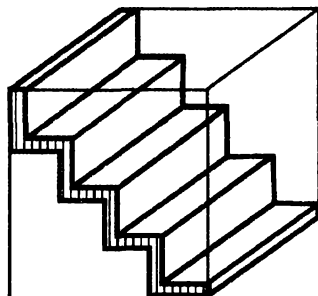


Рис. 36.

Если на изгибах поддерживать разные температуры, скажем  $T_1$  и  $T_0$ , как на рис. 37 (острые углы срезаны), то на концах лесенки появится разность потенциалов и в замкнутой цепи возникнет электрический ток. На таком принципе устроен из кадмия термоэлемент Юсти.

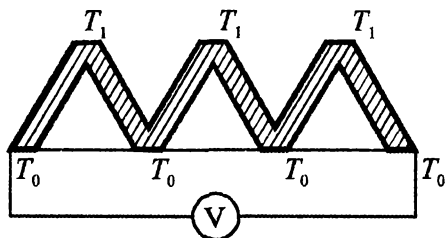


Рис. 37.

Подсчитаем величину термоЭДС  $\varepsilon$ , которую развивает термоэлемент Юсти. По определению

$$\varepsilon = \int (E dl), \quad (26.1)$$

где интегрирование должно вестись по контуру лесенки. Так как каждая пара колен лесенки эквивалентна соседним, то достаточно найти термоЭДС двух колен, например, первых слева. Напряженность электрического поля в первом колене

$$E_1 = \alpha_{\parallel} \frac{T_0 - T_1}{l}, \quad (26.2)$$

где  $l$  – длина колена.

Во втором колене

$$E_2 = \alpha_{\perp} \frac{T_1 - T_0}{l}. \quad (26.3)$$

Подставляя (26.2) и (26.3) в (26.1), имеем

$$\varepsilon_{1-2} = \alpha_{\parallel} \frac{T_0 - T_1}{l} \cdot l + \alpha_{\perp} \frac{T_1 - T_0}{l} \cdot l = (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})(T_0 - T_1).$$

ЭДС всего термоэлемента Юсти

$$\varepsilon_{Юсти} = n(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})(T_0 - T_1), \quad (26.4)$$

где  $n$  – число пар колен или звеньев.

Сравним теперь термоэлемент Юсти с термопарами и анизотропным термоэлементом

$$\varepsilon_{термопары} = n(\alpha_p - \alpha_n)(T_0 - T_1),$$

где  $n$  – число последовательно соединенных термопар (рис. 38).



Рис. 38.

$$\varepsilon_{\text{анизотр. термоэл.}} = \frac{1}{2}(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})(T_0 - T_1) \frac{a}{b}.$$

У обычных термопар есть спаи, которые могут иметь большое сопротивление. Поэтому термоэлемент Юсти в

этом отношении имеет преимущества перед термопарами. Термоэлемент Юсти был изготовлен из кадмия, у которого малая анизотропия термоЭДС

$$\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp} = 5.3 \text{ мкВ/К}$$

У *CdSb* анизотропия ЭДС гораздо больше

$$\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp} = 100 \div 150 \text{ мкВ/К}$$

У термоэлемента Юсти, однако, есть один недостаток, который ограничивает его использование – сложность конструкции. Очень трудно вырезать из монокристалла лесенку со многими звеньями. Например, из такого хрупкого вещества, как *CdSb*, вырезать термоэлемент Юсти вообще невозможно. В этом случае сразу видны преимущества анизотропного термоэлемента, который вырезается из монокристалла в виде пластинки; кроме того, величину термоЭДС можно увеличивать за счет фактора формы  $a/b$ .

## 27. Понятие об изотермическом и адиабатическом сопротивлении

Анизотропия вещества вносит ряд новых изменений, каковыми, например, являются анизотропия термоЭДС, поперечный эффект Пельтье и т. д. Следствием анизотропии термоЭДС является различие между, так называемым, изотермическим и адиабатическим сопротивлением. Рассмотрим этот вопрос подробнее. Запишем обобщенный закон электропроводности после умножения на  $\hat{\rho} = \hat{\sigma}^{-1}$

$$\mathbf{E} = e\hat{\rho}\mathbf{j} + \hat{\alpha}\nabla T$$

и спроектируем его на оси координат 1 и 3 (рассматривается плоская анизотропная пластинка)

$$E_1 = e\rho_{11}j_1 + e\rho_{13}j_3 + \alpha_{11}\frac{\partial T}{\partial x_1} + \alpha_{13}\frac{\partial T}{\partial x_3}, \quad (27.1)$$

$$E_3 = e\rho_{31}j_1 + e\rho_{33}j_3 + \alpha_{31}\frac{\partial T}{\partial x_1} + \alpha_{33}\frac{\partial T}{\partial x_3}. \quad (27.2)$$

Аналогично распишем закон теплопроводности

$$q_1 = -\kappa_{11}\frac{\partial T}{\partial x_1} + \kappa_{13}\frac{\partial T}{\partial x_3} + e\Pi_{11}j_1 + e\Pi_{13}j_3, \quad (27.3)$$

$$q_3 = -\kappa_{31}\frac{\partial T}{\partial x_1} + \kappa_{33}\frac{\partial T}{\partial x_3} + e\Pi_{13}j_1 + e\Pi_{33}j_3. \quad (27.4)$$

Предположим, что опыт проводится при следующих условиях:

$$j_3 = \frac{\partial T}{\partial x_1} = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial x_3} = 0.$$

В этом случае

$$E_1 = e\rho_{11}j_1. \quad (27.6)$$

Условие (27.5) носит название изотермического случая, а входящее в (27.6)  $\rho_{11}$  называется изотермическим удельным сопротивлением. Адиабатическим называется такой случай, когда

$$j_3 = \frac{\partial T}{\partial x_1} = 0, \quad q_3 = 0. \quad (27.7)$$

Найдём адиабатическое  $\rho_{11}^{ad}$ . Из (27.4) и (27.1) имеем

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial x_3} &= \frac{e\Pi_{31}}{\kappa_{33}} j_1, \\ E_1 &= e\rho_{11}j_1 + \alpha_{13}\frac{\partial T}{\partial x_3} = e\rho_{11}j_1 + \alpha_{13}\frac{e\Pi_{31}}{\kappa_{33}} j_1 = \\ &= \left( \rho_{11} + \alpha_{13}\frac{\Pi_{31}}{\kappa_{33}} \right) ej_1, \\ E_1 &= \rho_{11}^{(ad)} ej_1, \end{aligned} \quad (27.8)$$



где

$$\rho_{11}^{(ad)} = \rho_{11} + \alpha_{13} \frac{\Pi_{31}}{\kappa_{33}}.$$

Адиабатическое и изотермическое сопротивление не равны. Воспользовавшись вторым соотношением Томсона

$$\Pi_{31} = T \alpha_{13},$$

имеем

$$\rho_{11}^{(ad)} = \rho_{11} + \alpha_{13}^2 \frac{\Pi_{31}}{\kappa_{33}}.$$

Так как все величины, входящие в (27.11), положительны, то

$$\rho_{11}^{(ad)} > \rho_{11}.$$

Согласно формулам п.5 гл.2

$$\alpha_{13} = (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \sin \varphi \cos \varphi,$$

поэтому

$$\rho_{11}^{(ad)} = \rho_{11} + \frac{T}{\kappa_{33}} (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})^2 \sin^2 \varphi \cos^2 \varphi. \quad (27.12)$$

Различие между  $\rho_{11}^{(ad)}$  и  $\rho_{11}$  возникает из-за существования анизотропии термоЭДС. Конечно, в тех кристаллах, где нет анизотропии термоЭДС, не будет наблюдаться различия между  $\rho_{11}^{(ad)}$  и  $\rho_{11}$ . Физически указанное различие объясняется появлением вдоль оси  $X_1$  добавочного термоэлектрического поля  $E_1^T$ . Действительно, в термоэлектрически анизотропном кристалле градиент  $\partial T / \partial x_3$  создает поперечное термоэлектрическое поле

$$E_1^T = \alpha_{13} \frac{\partial T}{\partial x_3} = \alpha_{13} \frac{\Pi_{31}}{\kappa_{33}} e j_1.$$

Полная напряженность термоэлектрического поля поэтому равна (вдоль оси  $x_1$ )

$$E_1 = \rho_{11} e j_1 + E_1^T,$$

что соответствует (27.8).

По-видимому, экспериментально поперечная термо-ЭДС была впервые обнаружена в двух эффектах, которые наблюдались в конце 19-го и начале 20-го столетий. Один из этих эффектов называется эффектом переменного – постоянного тока. Он заключается в том, что для некубических кристаллов сопротивление для постоянного тока кажется больше, чем для переменного. Объяснение заключается в следующем. Постоянный ток, проходя по образцу, ось которого не совпадает с главной кристаллографической осью, создаёт поперечную разность температур, если не приняты специальные меры, для того чтобы температура граней была одинакова. Таким образом, при измерениях на постоянном токе фактически, если не приняты специальные меры, изменяется адиабатическое сопротивление. При пропускании же переменного тока, вследствие инерции тепловых явлений, поперечный градиент температуры не создается, и поэтому при измерении сопротивления на переменном токе фактически измеряется изотермическое сопротивление.

Так как

$$\rho^{(ад)} > \rho^{(изотерм.)},$$

то

$$\rho^{(пост.)} > \rho^{(перем.)}.$$

Второй эффект – так называемый эффект последствия – состоит в том, что в пластинке из крупноблочного анизотропного кристалла после выключения тока некоторое время существует ЭДС, которая затем затухает. Объясняется это тем, что при пропускании электрического тока, на гранях некоторых блоков образуется поперечная

разность температур и создается поперечная термоЭДС. Когда ток выключается, разность температур рассасывается медленно и некоторое время после выключения тока между электродами ещё имеется ЭДС. Вышеприведенное объяснение этих двух эффектов принадлежат известному шведскому физiku Борелиусу.

## 28. Явление Томсона. Первое соотношение Томсона

В середине прошлого века Томсон установил, что при прохождении электрического тока в термически неоднородной системе (даже в случае химической однородности), т. е. при наличии градиента температуры, выделяется добавочное к теплу Джоуля тепло, которое было названо теплом Томсона.

Тепло Томсона  $Q_T$  пропорционально скалярному произведению плотности тока и градиента температуры.

$$Q_T = -\tau \cdot e(j \nabla T), \quad (28.1)$$

где  $\tau$  – коэффициент Томсона.

Ввиду того, что  $Q_T \sim ej$ , а  $Q_{Дж} \sim e^2 j^2$ , тепло Томсона наблюдается при малых токах ибо при больших токах оно «маскируется» теплом Джоуля. Положительному значению тепла Томсона соответствует выделение тепла в проводнике, отрицательному значению – поглощение тепла из проводника. Коэффициент Томсона  $\tau$  зависит от механизма движения носителей тока в кристалле.

Выделение тепла Томсона связано с двумя причинами: во-первых, градиент температуры создает неоднородность в распределении носителей тока, что приводит к своеобразному объёмному эффекту Пельте; во-вторых, электрический ток производит добавочную работу против термоэлектрического поля, которое создается градиентом температуры. Своеобразие эффекта Пельтье в термически неод-

нородном проводнике заключается в том, что тепло Пельтье выделяется во всём объеме проводника (а не на стыке двух проводников, что более привычно). Градиент температуры создает непрерывную неоднородность проводника и это обеспечивает выделение тепла Пельтье. Действительно, в одномерном случае

$$q_{\Pi} = \Pi e j .$$

Тепло Пельтье, выделяющееся в проводнике,

$$\begin{aligned} Q_{\Pi} &= -\oint (\mathbf{q}_{\Pi} \mathbf{n}) ds = -\int_V \operatorname{div} \mathbf{q}_{\Pi} dv = -\int \frac{d}{dx} \Pi e j dx = \\ &= -e j \int_V \frac{d\Pi}{dx} dx = -e j \int_V \frac{\partial \Pi}{\partial T} \frac{dT}{dx} dx \neq 0, \end{aligned}$$

если коэффициент Пельтье зависит от температуры и этой зависимостью нельзя пренебречь.

То обстоятельство, что тепло Томсона связано с другими термоэлектрическими явлениями, приводит к тому, что коэффициент Томсона связан с  $\alpha$  и  $\Pi$  зависимостью, которую установил Томсон, исходя из первого начала термодинамики, и которое называется первым соотношением Томсона

$$\tau = \frac{\partial \Pi}{\partial T} - \alpha . \quad (28.2)$$

Доказательство этого соотношения будет приведено в дальнейшем. Вторым соотношением Томсона (оно же соотношение Онзагера), как уже говорилось, является

$$\Pi = T \alpha . \quad (28.3)$$

При подстановке (28.3) в (28.2) имеем

$$\tau = T \frac{\partial \alpha}{\partial T} . \quad (28.4)$$

Этим соотношением часто пользуются для определения знака  $\tau$ . Если  $\alpha$  от температуры не зависит, то коэф-

фициент Томсона равен нулю. В анизотропной среде  $\tau$  является тензором второго ранга и (28.2), (28.3), (28.4) тогда имеют вид:

$$\tau_{ik} = \frac{\partial \Pi_{ik}}{\partial T} - \alpha_{ki}, \quad (28.5)$$

$$\Pi_{ik} = T \alpha_{ki}, \quad (28.6)$$

$$T_{ik} = T \frac{\partial \alpha_{ki}}{\partial T}. \quad (28.7)$$

Эти соотношения будут нами выведены в главе IV.

## ГЛАВА III. ГАЛЬВАНОТЕРМОМАГНИТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

### 29. Обобщенные законы электропроводности и теплопроводности при наличии магнитного поля

Дадим, прежде всего, определение гальванотермомагнитных явлений.

Гальванотермомагнитными называются явления, которые возникают в кристалле, по которому протекает электрический ток  $e\mathbf{j}$  (рис.39) при наличии магнитного поля.

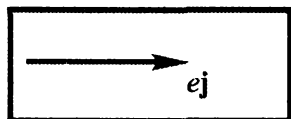


Рис. 39.

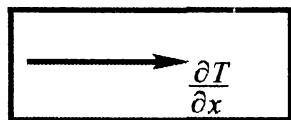


Рис. 40.



Если вместо электрического тока существует градиент температуры  $\partial T/\partial x$  (рис.40), то явления, возникающие в кристалле называются термомагнитными. Гальваномагнитные и термомагнитные явления называются гальванотермомагнитными.



Почему вообще магнитное поле оказывает влияние на тепловые и электрические явления? Это связано с тем, что магнитное поле действует на заряженные частицы с силой

$$\mathbf{F} = \frac{e}{c}[\mathbf{vH}] \quad (29.1)$$

(магнитная часть силы Лоренца).

На колебания решётки магнитное поле непосредственно не влияет, но вследствие эффекта увлечения фононов электронами при наличии магнитного поля может меняться распределение фононов по импульсам.

Имеется принципиальное различие между воздействием магнитного поля на систему зарядов и воздействием электрического поля. Электрическое поле вызывает диссипативные процессы, магнитное же поле не вызывает их. Причиной этого различия является то, что магнитное поле при перемещении зарядов не производит работы

$$(\mathbf{FV}) = 0. \quad (29.2)$$

Вследствие этого магнитное поле не вызывает внутри проводника диссипативных процессов и система, помещенная в магнитное поле, находится в состоянии термодинамического равновесия. С микроскопической точки зрения система зарядов, помещенная в магнитное поле (в отсутствие электрического поля и градиента температуры), описывается равновесной функцией распределения, однако отличной от той, которая имеется без магнитного поля.

Каким образом учесть влияние магнитного поля в обобщенных законах электропроводности и теплопроводности?

В кристалле, помещенном в магнитное поле, проекции траекторий движения зарядов на плоскость, перпендикулярную к магнитному полю, являются окружностями. Благодаря этому магнитное поле создает выделенное направление, т. е. меняет симметрию кристалла. Так, например, кубический кристалл в магнитном поле становится менее симметричным, изотропный проводник в магнитном поле становится анизотропным. Поскольку элементы симметрии учитываются кинетическими коэффициентами, магнитное поле должно входить в эти коэффициенты и обобщенные законы электропроводности и теплопроводности принимают следующий вид:

$$e\mathbf{j} = \hat{\sigma}(\mathbf{H})\mathbf{E} - \hat{\sigma}(\mathbf{H})\hat{\alpha}(\mathbf{H})\nabla T, \quad (29.3)$$

$$\mathbf{q} = -\hat{\kappa}(\mathbf{H})\nabla T + \Pi(\mathbf{H})e\mathbf{j}. \quad (29.4)$$

### 30. Соотношения Онзагера при наличии магнитного поля

При наличии магнитного поля соотношения Онзагера отличаются от соотношений Онзагера в отсутствии магнитного поля. Для сравнения этих соотношений запишем их рядом:

без магнитного поля		с магнитным полем	
$\sigma_{ik} = \sigma_{ki}$		$\sigma_{ik}(\mathbf{H}) = \sigma_{ki}(-\mathbf{H})$	} (30.1)
$\kappa_{ik} = \kappa_{ki}$		$\kappa_{ik}(\mathbf{H}) = \kappa_{ki}(-\mathbf{H})$	
$\Pi_{ik} = T\alpha_{ki}$		$\Pi_{ik}(\mathbf{H}) = T\alpha_{ki}(-\mathbf{H})$	

В магнитном поле тензора  $\hat{\sigma}$  и  $\hat{\kappa}$  несимметричны, в то время как без магнитного поля они симметричны.

Именно отсюда вытекает вся специфика гальванотермомагнитных явлений.

### 31. Симметричные и антисимметричные части кинетических коэффициентов

Выделим в тензоре электропроводности симметричную и антисимметричную части следующим путем:

$$\sigma_{ik}(\mathbf{H}) = \frac{1}{2}[\sigma_{ik}(\mathbf{H}) + \sigma_{ki}(\mathbf{H})] + \frac{1}{2}[\sigma_{ik}(\mathbf{H}) - \sigma_{ki}(\mathbf{H})],$$

$$\sigma_{ik}(\mathbf{H}) = \sigma_{ik}^s(\mathbf{H}) + \sigma_{ik}^a(\mathbf{H}), \quad (31.1)$$

$$\sigma_{ik}^s(\mathbf{H}) = \frac{1}{2}[\sigma_{ik}(\mathbf{H}) + \sigma_{ki}(\mathbf{H})], \quad (31.2)$$

$$\sigma_{ik}^a(\mathbf{H}) = \frac{1}{2}[\sigma_{ik}(\mathbf{H}) - \sigma_{ki}(\mathbf{H})], \quad (31.3)$$

откуда

$$\sigma_{ik}^s(\mathbf{H}) = \sigma_{ki}^s(\mathbf{H}); \quad \sigma_{ik}^a(\mathbf{H}) = -\sigma_{ki}^a(\mathbf{H}). \quad (31.4)$$



Покажем теперь, что  $\sigma_{ik}^s(\mathbf{H})$  есть четная функция поля, а  $\sigma_{ik}^a(\mathbf{H})$  – нечетная.

На основании соотношений Онзагера (31.2) и (31.3) можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned}\sigma_{ik}^s(\mathbf{H}) &= \frac{1}{2}[\sigma_{ki}(-\mathbf{H}) + \sigma_{ik}(-\mathbf{H})] = \\ &= \frac{1}{2}[\sigma_{ik}(-\mathbf{H}) + \sigma_{ki}(-\mathbf{H})] = \sigma_{ik}^s(-\mathbf{H})\end{aligned}\quad (31.5)$$

$$\begin{aligned}\sigma_{ik}^a(\mathbf{H}) &= \frac{1}{2}[\sigma_{ki}(-\mathbf{H}) - \sigma_{ik}(-\mathbf{H})] = \\ &= -\frac{1}{2}[\sigma_{ik}(-\mathbf{H}) - \sigma_{ki}(-\mathbf{H})] = -\sigma_{ik}^a(-\mathbf{H})\end{aligned}\quad (31.6)$$

откуда и следует сделанные выше утверждения. Остановимся подробнее на свойствах произвольного антисимметричного тензора второго ранга  $\hat{\alpha}$ . Из определения следует:

$$\alpha_{ik} = -\alpha_{ki}, \quad i \neq k, \quad \alpha_{ii} = 0.$$

В матричном виде

$$\hat{\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & 0 & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & a_{12} & a_{13} \\ -a_{12} & 0 & a_{23} \\ -a_{13} & -a_{23} & 0 \end{pmatrix}.$$

Число независимых компонент тензора  $\hat{\alpha}$  равно трем. Известно, что симметричный тензор второго ранга приводится к диагональному виду поворотом системы координат, в то время как антисимметричный тензор второго ранга не диагонализуется. Единственное, что мы сможем упростить при повороте системы координат, это сделать равными нулю две какие-то компоненты, например  $a_{13}$  и  $a_{23}$ . Введем единичный тензор третьего ранга  $\delta_{ikl}$  (тензор Леви-Чевита), который определяется следующим образом:

$$\delta_{ikl} = \begin{cases} 1, & \text{если } i, k, l - \text{четная перестановка } 1, 2, 3 \\ -1, & \text{если } i, k, l - \text{нечетная перестановка } 1, 2, 3 \\ 0, & \text{если среди } i, k, l \text{ два или три индекса равны} \end{cases} \quad (31.7)$$

Например,  $\delta_{231} = 1$ ,  $\delta_{213} = -1$ ,  $\delta_{113} = 0$ .

С помощью этого тензора можно сопоставить каждому антисимметричному тензору второго ранга вектор  $\mathbf{a}$  по формуле (31.8).

$$a_i = \frac{1}{2} \delta_{ikl} a_{kl} . \quad (31.8)$$

Тогда

$$a_i = \frac{1}{2} \delta_{ikl} a_{kl} = \frac{1}{2} [\delta_{123} a_{23} + \delta_{132} a_{32}] = \frac{1}{2} [a_{23} - a_{32}] = a_{23} ,$$

аналогично

$$a_2 = a_{31} , \quad a_3 = a_{12} .$$

Отсюда понятно, почему поворотом системы координат нельзя диагонализировать тензор  $\hat{\alpha}$ .

Интересно отметить ещё некоторые свойства и применения тензора  $\delta_{ikl}$ . Например, векторное произведение двух векторов  $\mathbf{A}$  и  $\mathbf{B}$

$$\mathbf{C} = [\mathbf{A}, \mathbf{B}]$$

можно записать следующим образом:

$$C_i = \delta_{ikl} A_k B_l .$$

Действительно,

$$C_1 = \delta_{123} A_2 B_3 + \delta_{132} A_3 B_2 = A_2 B_3 - A_3 B_2$$

является первой компонентой вектора  $\mathbf{C}$ .

Далее, с помощью  $\delta_{ikl}$  всякому вектору  $\mathbf{b}$  может быть сопоставлен антисимметричный тензор второго ранга  $\hat{a}$

$$a_{ik} = \delta_{ikl} b_l.$$

Из определения  $\delta_{ikl}$  следует, что для симметричного тензора  $S_{kl}$  справедливо

$$\delta_{ikl} S_{kl} = 0.$$

Тензор  $\hat{k}$  имеет свойства аналогичные свойствам (31.5), (31.6) тензора  $\hat{\sigma}$ .

Что касается тензоров  $\hat{\Pi}$  и  $\hat{\alpha}$ , то здесь следует сказать, что поскольку соотношения

$$\begin{aligned} \Pi_{ik}(\mathbf{H}) &= \Pi_{ki}(-\mathbf{H}), \\ \alpha_{ik}(\mathbf{H}) &= \alpha_{ki}(-\mathbf{H}) \end{aligned} \quad (31.10)$$

не вытекают из соотношения Онзагера (30.1), то, вообще говоря, симметричные части этих тензоров не являются четными, а антисимметричные части не являются нечетными функциями магнитного поля.

С другой стороны соотношения (31.10) не противоречат соотношениям Онзагера (30.1).

У большинства веществ свойства (31.10) имеют место. Более того, до 60-х годов считалось, что отклонений от (31.10) не существует в природе. Лишь сравнительно недавно обнаружилось, что для висмута (31.10) не выполняется. Диагональные компоненты тензора  $\alpha$  в висмуте, которые входят в симметричную часть  $\alpha_{ii}$ , не являются четными функциями  $\mathbf{H}$ , т. е.

$$\alpha_{ii}(\mathbf{H}) \neq \alpha_{ii}(-\mathbf{H}).$$

Это свойство носит название эффекта инверсии магнитного поля.

## 32. Гиротропные среды

Гиротропными называются среды, которые в отсутствии магнитного поля являются изотропными.

Вследствие движения свободных носителей зарядов в магнитном поле по винтовой линии в проводнике возникает новый элемент симметрии – винтовая ось.

Если тензор электропроводности без магнитного поля является скаляром,

$$\hat{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{xx} \end{pmatrix}$$

то в магнитном поле, направленном по оси  $Z$ ,  $\hat{\sigma}$  имеет следующую структуру:

$$\hat{\sigma}(\mathbf{H}) = \begin{pmatrix} \sigma_{xx}(\mathbf{H}) & \sigma_{xy}^a(\mathbf{H}) & 0 \\ -\sigma_{xy}^a(\mathbf{H}) & \sigma_{xx}(\mathbf{H}) & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{pmatrix}, \quad (32.1)$$

причем,  $\sigma_{zz} = \sigma_{xx}(0)$ .

Если электрическое поле направлено по оси  $X$ , то без магнитного поля электрический ток в изотропном кристалле будет идти тоже по оси  $X$ , а в магнитном поле может пойти, кроме того, по оси  $Y$ . Это связано с тем, что магнитная сила Лоренца создаёт ускорение зарядов в плоскости, перпендикулярной магнитному полю, т. е. в плоскости  $XY$ , что следует из уравнения движения

$$\begin{aligned} m \frac{d\vec{V}}{dt} &= \frac{e}{c} [\mathbf{V}, \mathbf{H}], \\ \frac{d\mathbf{V}}{dt} &= \frac{e}{mc} [\mathbf{V}, \mathbf{H}]. \end{aligned} \quad (32.2)$$

По оси  $Z$  магнитное поле не вызывает ускорения, поэтому в гиротропной среде  $\sigma_{zz}$  не зависит от магнитного поля и остается в магнитном поле такой же, как и без него. Кроме того,  $\sigma_{xz}$  и  $\sigma_{yz}$  равны нулю, т. к. электрическое поле, параллельное оси  $Z$ , не вызывает ускорения в плоскости  $XY$ .

Если масса носителей анизотропна, то вместо (32.2) будем иметь

$$\frac{d\mathbf{V}}{dt} = \hat{m}^{-1} \frac{e}{c} [\mathbf{V}, \mathbf{H}], \quad (32.3)$$

откуда следует, что ускорение может существовать и в направлении оси  $Z$ , т. к. вектора  $\hat{m}^{-1} [\mathbf{V}, \mathbf{H}]$  и  $[\mathbf{V}, \mathbf{H}]$  неколлинеарны.

Однако в гиротропной среде масса носителя является скалярной. Поэтому германий, например, имеющий анизотропную массу, представляет собой негиротропную среду, хотя в отсутствии магнитного поля в германии  $\hat{\sigma}$  является скаляром.

Что касается остальных кинетических коэффициентов  $\hat{\rho}$ ,  $\hat{\kappa}$ ,  $\hat{\alpha}$ ,  $\hat{\Pi}$ , то все они в гиротропной среде имеют вид такой же, как и  $\hat{\sigma}$ .

Запишем теперь обобщенные законы электропроводности и теплопроводности для гиротропной среды, считая, что магнитное поле направлено по оси  $Z$

$$E_x = \rho_{xx}(H)ej_x + \rho_{xy}^a(H)ej_y + \alpha_{xx}(H)\frac{\partial T}{\partial x} + \alpha_{xy}^2(H)\frac{\partial T}{\partial y}, \quad (32.4)$$

$$E_y = \rho_{xy}^a(H)ej_x + \rho_{xx}(H)ej_y - \alpha_{xy}^2(H)\frac{\partial T}{\partial x} + \alpha_{xx}(H)\frac{\partial T}{\partial y}, \quad (32.5)$$

$$q_x = -\kappa_{xx}(H)\frac{\partial T}{\partial x} - \kappa_{xy}^a(H)\frac{\partial T}{\partial y} + \Pi_{xx}(H)ej_x + \Pi_{xy}^a(H)ej_y, \quad (32.6)$$

$$q_y = \kappa_{xy}^a(H) \frac{\partial T}{\partial x} - \kappa_{xx}(H) \frac{\partial T}{\partial y} - \Pi_{xy}^a(H) e j_x + \Pi_{xx}(H) e j_y. \quad (32.7)$$

### 33. Гальваномагнитные эффекты в гиротропных средах

#### *1. Поперечные эффекты*

Будем считать, что заданы условия

$$\mathbf{j}(j, 0, 0), \quad \mathbf{H}(0, 0, H), \quad \frac{\partial T}{\partial x} = 0,$$

тогда поперечными гальваномагнитными эффектами называются эффекты, возникающие в направлении оси  $Y$ , т. е. в направлении, перпендикулярном к электрическому току и магнитному полю.

Различают изотермические и адиабатические процессы. Для изотермического процесса выполняется условие

$$\frac{\partial T}{\partial y} = 0,$$

для адиабатического —  $q_y = 0$ .

Используя уравнения (32.4–32.7), рассмотрим следующие поперечные гальваномагнитные эффекты.

#### 1. Изотермический эффект Холла.

Условия протекания процесса:

$$\frac{\partial T}{\partial y} = 0, \quad j_y = 0.$$

Находим из (32.5)

$$E_y = E_H = -\rho_{xy}^a e j,$$

где  $E_H$  — обозначение холловского поля.

Согласно терминологии,  $-\rho_{xy}^a$  называется холловским сопротивлением. Так как антисимметричный тензор сопротивления – нечетная функция  $H$ , то в разложении  $-\rho_{xy}^a(H)$  по  $H$  в случае малых полей должны присутствовать только нечетные степени  $H$ . Ограничиваясь первым членом разложения, можно записать

$$\rho_{xy}(H) \sim H.$$

Часто вводится обозначение

$$-\rho_{xy}^a(H) = RH, \quad (33.1)$$

где  $R$  – постоянная Холла.

Холловское поле тогда равно

$$E_H = R \cdot H \cdot ej, \quad (33.2)$$

откуда 
$$R = \frac{E_H}{Hej}. \quad (33.3)$$

В эксперименте обычно измеряется сопротивление, в то время, как в теоретических расчетах имеют дело обычно с проводимостью. Приходится поэтому устанавливать связь между  $\hat{\rho}$  и  $\hat{\sigma}$  для сравнения эксперимента с теорией. Напомним, как находится обратный тензор. Найдём, например,  $\sigma_{xy}^a$ , если  $\hat{\rho}$  имеет в гиротропной среде вид

$$\hat{\rho} = \begin{pmatrix} \rho_{xx} & \rho_{xy}^a & 0 \\ -\rho_{xy}^a & \rho_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & \rho_{zz} \end{pmatrix}. \quad (33.4)$$

Из курса алгебры известно, что элемент обратного тензора  $\sigma_{ik}$  задаётся формулой

$$\sigma_{ik} = \frac{A(\rho_{ki})}{\det \hat{\rho}}, \quad (33.5)$$

где  $A(\rho_{ki})$  – алгебраическое дополнение элемента  $\rho_{ki}$ .

Из (33.4) находим

$$A(\rho_{yx}^a) = A(-\rho_{xy}^a) = - \begin{vmatrix} \rho_{xy}^a & 0 \\ 0 & \rho_{zz} \end{vmatrix} = -\rho_{xy}^a \rho_{zz},$$

$$\det \hat{\rho} = \rho_{zz} \begin{vmatrix} \rho_{xx} & \rho_{xy}^a \\ -\rho_{xy}^a & \rho_{xx} \end{vmatrix} = \rho_{zz} (\rho_{xx}^2 + \rho_{xy}^{a^2}).$$

Отсюда 
$$\sigma_{xy}^a = \frac{A(\rho_{yx}^a)}{\det \hat{\rho}} = \frac{\rho_{yx}^a}{\rho_{xx}^2 + \rho_{xy}^{a^2}}, \quad (33.6)$$

или через постоянную Холла

$$\sigma_{xy}^a = \frac{RH}{\rho_{xx}^2 + R^2 H^2}.$$

При малых магнитных полях обычно  $\rho_{xx} \gg RH$ , поэтому

$$\sigma_{xy}^a \approx \frac{RH}{\rho^2}. \quad (33.7)$$

Компонента тензора проводимости (33.7) называется холловской проводимостью. Аналогично находятся другие компоненты тензора  $\hat{\sigma}$ .

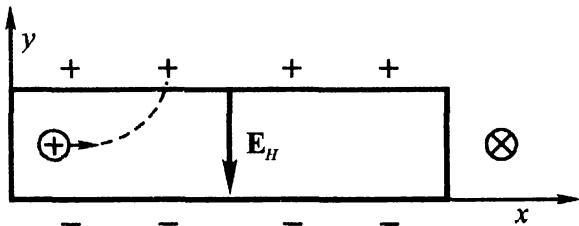


Рис. 41.

Несколько слов о механизме возникновения эффекта Холла. Дырки в магнитном поле (для удобства будем говорить о положительном заряде) отклоняются, как показано



на рис. 41, вверх, благодаря чему создается электрическое поле  $E_H$ , направленное вниз, перпендикулярно электрическому току и магнитному полю. В стационарном состоянии, однако, холловского тока, т.е. компоненты тока  $ej_y$ , не будет, т. к. холловское поле создает средний ток по оси  $Y$ , компенсирующий ток, создаваемый магнитной силой Лоренца. Если под  $V$  понимать среднюю дрейфовую скорость заряда, то можно сказать, что электрическая сила  $-eE_H$

уравновешивается магнитной силой Лоренца  $\frac{e}{c}VN$

$$0 = m \frac{dV}{dt} = -eE_H + \frac{e}{c}VN. \quad (33.8)$$

Следует понять, что отдельные заряды будут иметь траектории, искривлённые магнитным полем, но макроскопический ток будет равен нулю.

В заключение приведем формулу, которая связывает постоянную Холла с концентрацией  $n$  зарядом носителей  $e$ .

$$R = \frac{r}{nec}, \quad (33.9)$$

где  $r$  – фактор Холла – число, которое зависит от механизма рассеяния:  $r$  обычно близко к единице (при рассеянии на акустических фононах  $r = \frac{3\pi}{8}$ ). Зная  $r$ , и измерив  $R$ , определяют по формуле (33.9) концентрацию и знак заряда. Этим и замечателен эффект Холла.

## 2. Адиабатический эффект Холла

$$q_y = 0, \quad j_y = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial y} \neq 0, \quad \frac{\partial T}{\partial x} = 0.$$

Из (32.5) и (32.7) находим

$$E_y = E_x = -\rho_{xy}^a ej + \alpha_{xx} \frac{\partial T}{\partial y}, \quad (33.10)$$

$$0 = -\kappa_{xx} \frac{\partial T}{\partial y} - \Pi_{xy}^a ej,$$

откуда

$$\frac{\partial T}{\partial y} = -\frac{\Pi_{xy}^a}{\kappa_{xx}} ej. \quad (33.11)$$

Подставляя (33.11) в (33.10), получаем

$$\begin{aligned} E_H &= -\rho_{xy}^a ej - \alpha_{xx} \frac{\Pi_{xy}^a}{\kappa_{xx}} ej = (-\rho_{xy}^a - \alpha_{xx} \frac{\Pi_{xy}^a}{\kappa_{xx}}) ej = \\ &= (RH - T \frac{\alpha_{xx} \alpha_{xy}^a}{\kappa_{xx}}) ej = (R - T \frac{\alpha_{xx} \alpha_{xy}^a}{H \kappa_{xx}}) Hej = R^{(ad)} Hej \end{aligned}$$

где

$$R^{(ad)} = R - T \frac{\alpha_{xx} \alpha_{xy}^a}{H \kappa_{xx}} \quad (33.12)$$

– адиабатическая постоянная Холла.

Адиабатическая постоянная Холла отличается от изотермической вследствие появления в (33.10) добавочного поля  $\alpha_{xx} \frac{\partial T}{\partial y}$ . Наличие  $\frac{\partial T}{\partial y}$  обусловлено адиабатичностью

при наличии анизотропии коэффициента Пельтье  $\hat{\Pi}$ , или что то же самое, анизотропии  $\hat{\alpha}$  (анизотропия вызывается магнитным полем).

3. Адиабатический эффект Эттингсгаузена. Эффект состоит в возникновении поперечного градиента температуры  $\partial T / \partial y$  (рис.42) (поперечного по отношению к электрическому току) при условии адиабатичности, т.е.

$$q_y = 0.$$

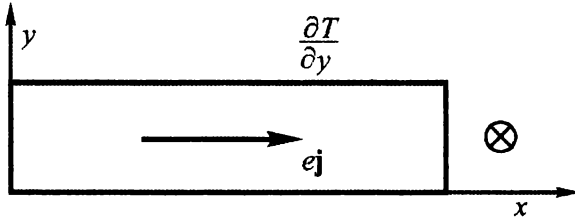


Рис. 42.

Формула (32.7) даёт

$$0 = -\kappa_x \frac{\partial T}{\partial y} - \Pi_{xy}^a e_j,$$

откуда

$$\frac{\partial T}{\partial y} = -\frac{\Pi_{xy}^a}{\kappa_x} e_j. \quad (33.13)$$

Аналогично (33.1) и (33.3) в слабом магнитном поле

$$\Pi_{xy}^a \sim H.$$

Если переписать (33.13) в виде

$$\frac{\partial T}{\partial y} = \Phi_{\perp} H e_j, \quad (33.14)$$

то коэффициент Эттингсгаузена  $\Phi_{\perp}$  определяется соотношением

$$\Phi_{\perp} = \frac{\frac{\partial T}{\partial y}}{H e_j} = -\frac{\Pi_{xy}^a(H)}{\kappa_x H} = -\frac{T \alpha_{yx}^a(-H)}{\kappa_x H} = \frac{T \alpha_{yx}^a(H)}{H \kappa_x}. \quad (33.15)$$

Перейдем теперь к физическому объяснению возникновения эффекта Эттингсгаузена. Существуют два механизма возникновения эффекта. Один механизм относится к случаю, когда имеется один тип носителей, второй – к случаю, когда имеется два типа носителей.

Допустим, имеется дырочный полупроводник. На дырку, движущуюся со скоростью  $V$ , действует сила  $F$ , равная

$$F = -eE_H + \frac{e}{c}VH. \quad (33.16)$$

При некоторой скорости  $V_0$  сила  $F$  равна нулю, тогда

$$V_0 = \frac{cE_H}{H}.$$

Если дырка движется со скоростью  $V$ , большей  $V_0$ , то дырка отклоняется вверх (рис.43), т. к. магнитная сила Лоренца будет больше силы электрического поля Холла; если  $V$  меньше  $V_0$ , то дырки будут отклоняться вниз. В результате, дырки с большей скоростью будут оттеснены к верхней грани пластинки, а с меньшей – к нижней, вследствие чего и появляется градиент температуры.

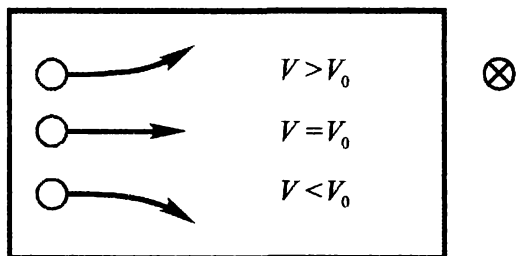


Рис. 43.

Если в проводнике имеется два типа носителей заряда, например, дырки и электроны, то эффект Эттингсгаузена возникает другим путем.

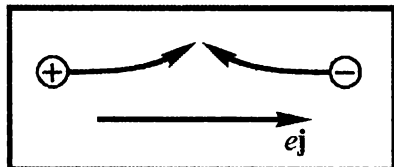


Рис. 44.

И дырки, и электроны отклоняются магнитным полем в одну сторону (на рис.44 – вверх). Это обстоятельство приво-

дит к уменьшению поля Холла в проводнике со смешанной проводимостью по сравнению с холловским полем в проводниках с одним типом носителей. Предположим, что мы имеем полупроводник с собственной проводимостью и, кроме того, с равными подвижностями электронов и дырок. Тогда поле Холла будет равно нулю и носители будут испытывать действие только магнитной силы. Носители с большей энергией, так же как и с меньшей энергией, будут отклоняться вверх (рис.44). Каким образом при этом возникает градиент температуры? Он возникает вследствие аннигиляции и генерации электронно-дырочных пар. На

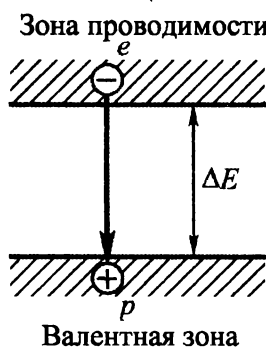
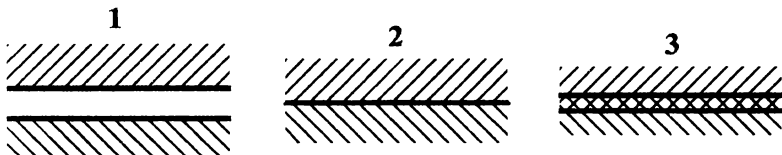


Рис. 45.

Зона проводимости верхней грани избыток электронно-дырочных пар приводит к их аннигиляции, а на нижней их недостаток по сравнению с равновесным числом приводит к возникновению пар. Энергия, выделяемая аннигилирующей парой, равна величине запрещенной зоны  $\Delta E$  (рис. 45). Точно такая же энергия поглощается у кристаллической решетки при генерации пары электрон-дырка. Вследствие значительной

величины  $\Delta E$  образующаяся таким образом разность температур между верхней и нижней гранями будет больше, чем при первом механизме. Для получения большего эффекта Эттингсгаузена употребляются преимущественно полупроводники, в которых имеется достаточное количество дырок и электронов.

В веществах, называемых полуметаллами, концентрация носителей на 3-4 порядка больше, чем в полупроводниках, однако в смысле получения значительного эффекта Эттингсгаузена пригодны не все полуметаллы. Типы расположения зоны проводимости и валентной зоны в полуметаллах следующие:



К первому типу относятся, например,  $Bi_{99}Sb_3$ ; ко второму –  $Bi_{99}Sb_1$ ; к третьему –  $Bi$ . В первом случае запрещённая зона, а в третьем перекрытие зон – малы, а во втором случае  $\Delta E = 0$ . Второй случай, очевидно, не пригоден, т. к. электрон переходит из одной зоны в другую без затраты энергии. В третьем случае электронный газ вырожден и тепловые эффекты в нём оказываются слабыми. Наиболее пригодным для эффекта Эттингсгаузена является первый случай.

## II. Продольные гальваномагнитные эффекты

Направления электрического тока и магнитного тока остаются прежними:

$$\mathbf{j}(j, 0, 0), \mathbf{H}(0, 0, H)$$

Рассмотрим следующие эффекты.

1. Изотермическое магнитосопротивление. Условия существования эффекта:

$$\frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\partial T}{\partial y} = 0.$$

Из (32.4) получаем

$$E_x = \rho_{xx} e j,$$

откуда

$$\rho = \rho_{xx}. \quad (33.17)$$

2. Адиабатическое магнитосопротивление. Вместо равенства нулю  $\frac{\partial T}{\partial y}$ , имеем

$$\frac{\partial T}{\partial x} = 0, \quad q_y = 0.$$

Из (32.4) и (32.7) находим адиабатическое сопротивление

$$0 = -\kappa_{xx} \frac{\partial T}{\partial y} - \Pi_{xy}^a ej,$$

откуда

$$\frac{\partial T}{\partial y} = -\frac{\Pi_{xy}^a}{\kappa_{xx}} ej.$$

Подставляя это в (32.4), находим

$$E_x = \rho_{xx} ej + \alpha_{xy} \frac{\partial T}{\partial y} = \rho_{xx} ej - \frac{\alpha_{xy} \Pi_{xy}^a}{\kappa_{xx}} ej = \left( \rho_{xx} - \frac{\alpha_{xy} \Pi_{xy}^a}{\kappa_{xx}} \right) ej,$$

$$\rho^{(ad)} = \rho_{xx} - \frac{\alpha_{xy} \Pi_{xy}^a}{\kappa_{xx}} = \rho - \frac{\alpha_{xy} \Pi_{xy}^a}{\kappa_{xx}}. \quad (33.18)$$

Используя соотношение Онзагера, выражение (33.18) можно записать в следующем виде

$$\Pi_{xy}^a(H) = T \alpha_{yx}^a(-H) = -T \alpha_{yx}^a(H) = T \alpha_{yx}^a(H),$$

$$\rho^{(ad)} = \rho - T \frac{\alpha_{xy}^a{}^2}{\kappa_{xx}}. \quad (33.19)$$

3. Эффект Нернста. Он состоит в возникновении продольного градиента температуры  $\frac{\partial T}{\partial x}$  (рис.46), который равен

$$\frac{\partial T}{\partial x} = \Phi_{\parallel} ej, \quad (33.20)$$

где  $\Phi_{\parallel}$  – коэффициент Нернста.

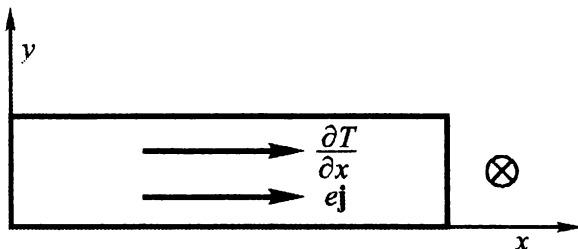


Рис. 46.

Различают изотермический и адиабатический случаи. При изотермическом условии

$$\frac{\partial T}{\partial y} = 0, \quad q_x = 0.$$

Из (32.6) находим изотермический коэффициент Нернста

$$0 = -\kappa_{xx} \frac{\partial T}{\partial x} + \Pi_{xx} e_j,$$

$$\frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\Pi_{xx}}{\kappa_{xx}} e_j,$$

откуда

$$\Phi_{\parallel} = \frac{\Pi_{xx}}{\kappa_{xx}}. \quad (33.21)$$

При адиабатическом условии

$$q_y = 0, \quad q_x = 0.$$

Из (32.6) и (32.7) получаем

$$0 = -\kappa_{xx} \frac{\partial T}{\partial x} - \kappa_{xy}^a \frac{\partial T}{\partial y} + \Pi_{xx} e_j,$$

$$0 = \kappa_{xy}^a \frac{\partial T}{\partial y} - \kappa_{xx} \frac{\partial T}{\partial x} - \Pi_{xy}^a e_j.$$

Из этих двух уравнений находим



$$\frac{\partial T}{\partial x} = -\frac{\kappa_{xy}^a}{\kappa_{xx}} \left( \frac{\kappa_{xy}^a}{\kappa_{xx}} \frac{\partial T}{\partial x} - \frac{\Pi_{xy}^a}{\kappa_{xx}} ej \right) + \frac{\Pi_{xx}}{\kappa_{xx}} ej$$

или

$$\frac{\partial T}{\partial y} = \frac{\Pi_{xx}\kappa_{xx} + \Pi_{xy}^a\kappa_{xy}^a}{\kappa_{xx}^2 + \kappa_{xy}^{a^2}} ej,$$

откуда

$$\Phi_{\parallel}^{(ad)} = \frac{\Pi_{xx}\kappa_{xx} + \Pi_{xy}^a\kappa_{xy}^a}{\kappa_{xx}^2 + \kappa_{xy}^{a^2}}. \quad (33.22)$$

В полупроводниках

$$\kappa_{xy}^a \approx 0,$$

поэтому

$$\Phi_{\parallel}^{(ad)} \cong \frac{\Pi_{xx}}{\kappa_{xx}} = \Phi_{\parallel} \quad (33.23)$$

## 34. Термомагнитные эффекты в гиротропных средах

### *1. Поперечные эффекты*

1. Изотермический и адиабатический эффекты Нернста-Эттингсгаузена – возникновение поперечной разности потенциалов  $E_y$  при наличии градиента  $\frac{\partial T}{\partial x}$ .

В изотермическом случае

$$\frac{\partial T}{\partial y} = 0, \quad j_x = j_y = 0.$$

Находим из (32.5)

$$E_y = -\alpha_{xy}^a \frac{\partial T}{\partial x}.$$

По определению изотермический поперечный коэффициент Нернста-Эттингсгаузена

$$Q_{\perp} = \frac{E_y}{H \frac{\partial T}{\partial x}} = -\frac{\alpha_{xy}^a}{H}. \quad (34.1)$$

В адиабатическом случае

$$q_y = 0, \quad j_x = j_y = 0.$$

Из (32.5) и (32.7) находим выражение для адиабатического поперечного коэффициента Нернста-Эттингсгаузена

$$Q_{\perp}^{(ad)} = \frac{\alpha_{xx} \kappa_{xy}^a - \alpha_{xy}^a \kappa_{xx}}{\kappa_{xx} H}. \quad (34.2)$$

Аналогично (33.23) в полупроводниках

$$Q_{\perp}^{(ad)} = -\frac{\alpha_{xy}^a}{H} = Q_{\perp}. \quad (34.3)$$

2. Эффект Риги-Ледюка – возникновение поперечной разности температур  $\frac{\partial T}{\partial y}$  при наличии  $\frac{\partial T}{\partial x}$ .

Из определения следует, что эффект адиабатический. Условие протекания эффекта

$$q_y = 0, \quad j_x = j_y = 0.$$

Из (32.7) имеем

$$\frac{\partial T}{\partial y} = \frac{\kappa_{xy}^a}{\kappa_{xx}} \cdot \frac{\partial T}{\partial x}$$

Коэффициент Риги-Ледюка определяется следующим образом

$$S = \frac{\frac{\partial T}{\partial y}}{H \frac{\partial T}{\partial x}}, \quad (34.4)$$

откуда

$$S = \frac{\kappa_{xy}^a}{H \kappa_{xx}}. \quad (34.5)$$

## ***II. Продольные эффекты***

1. Изотермический и адиабатический эффекты Нернста-Эттингсгаузена – возникновение продольного электрического поля  $E_x$  при наличии  $\frac{\partial T}{\partial x}$ .

В изотермическом случае

$$\frac{\partial T}{\partial y} = 0, \quad j_x = j_y = 0.$$

Из (32.4) имеем

$$E_x = \alpha_{xx} \frac{\partial T}{\partial x}.$$

Если ввести изотермический продольный коэффициент Нернста-Эттингсгаузена  $Q_{||}$  равенством

$$Q_{||} = \frac{E_x}{\frac{\partial T}{\partial x}}, \quad (34.6)$$

то

$$Q_{||} = \alpha_{xx}, \quad (34.7)$$

т.е.  $Q_{||}$  – это продольная термоЭДС в магнитном поле.

В адиабатическом случае

$$q_y = 0, \quad j_x = j_y = 0.$$

Уравнения (32.4) и (32.7) дают выражения для адиабатического продольного коэффициента Нернста-Эттингсгауэна  $Q_{||}^{(ad)}$

$$Q_{||}^{(ad)} = \frac{\alpha_{xx}\kappa_{xx} + \alpha_{xy}^a \kappa_{xy}^a}{\kappa_{xx}}. \quad (34.8)$$

В полупроводниках

$$Q_{||}^{(ad)} = \alpha_{xx} = Q_{||}. \quad (34.9)$$

**2. Изотермическая и адиабатическая теплопроводность**  
– изменение теплопроводности в поперечном магнитном поле.

В изотермическом случае имеем

$$\frac{\partial T}{\partial y} = 0, \quad j_x = j_y = 0.$$

Формула (32.7) даёт

$$q_x = -\kappa_{xx} \frac{\partial T}{\partial x},$$

что записывается в таком виде

$$q_x = -K \frac{\partial T}{\partial x}, \quad (34.10)$$

откуда  $K = \kappa_{xx}$  – теплопроводность в магнитном поле.

В адиабатическом случае

$$q_y = 0, \quad j_x = j_y = 0,$$

$$q_x = -\left(\kappa_{xx} + \frac{\kappa_{xy}^{a^2}}{\kappa_{xx}}\right) \frac{\partial T}{\partial x},$$

откуда

$$K^{(ad)} = \kappa_{xx} + \frac{\kappa_{xy}^{a^2}}{\kappa_{xx}}. \quad (34.11)$$

В полупроводниках

$$K^{(ad)} \approx \kappa_{xx} = K.$$

### 35. Различные соотношения между гальваномагнитными и термомагнитными коэффициентами

Прежде всего, выпишем гальваномагнитные и термомагнитные коэффициенты.

$$\begin{aligned} R &= -\frac{1}{H} \rho_{xy}^a, & Q_{\perp} &= \frac{1}{H} \alpha_{xy}^a \\ R^{(ad)} &= -\frac{1}{H} \left( \rho_{xy}^a + \frac{\alpha_{xx}}{\kappa_{xx}} \Pi_{xy}^a \right), & Q_{\perp}^{(ad)} &= \frac{1}{H} \left( \alpha_{xy}^a - \frac{\alpha_{xx} \kappa_{xy}^a}{\kappa_{xx}} \right) \\ \Phi_{\perp} &= -\frac{1}{H} \cdot \frac{\Pi_{xy}^a}{\kappa_{xx}}, & S &= \frac{1}{H} \cdot \frac{\kappa_{xy}^a}{\kappa_{xx}} \\ \rho &= \rho_{xx} & Q_{\parallel} &= \alpha_{xx} \\ \rho^{(ad)} &= \rho_{xx} - \frac{\alpha_{xy}^a \Pi_{xy}^a}{\kappa_{xx}}, & Q_{\perp}^{(ad)} &= \alpha_{xx} + \frac{\alpha_{xy}^a \kappa_{xy}^a}{\kappa_{xx}} \\ \Phi_{\parallel} &= \frac{\Pi_{xx}}{\kappa_{xx}}, & K &= \kappa_{xx} \\ \Phi_{\parallel}^{(ad)} &= \frac{\Pi_{xx} \kappa_{xx} + \Pi_{xy}^a \kappa_{xy}^a}{\kappa_{xx}^2 + \kappa_{xy}^{a\,2}}, & K^{(ad)} &= \kappa_{xx} + \frac{\kappa_{xy}^{a\,2}}{\kappa_{xx}} \end{aligned}$$

Между различными коэффициентами существуют связи, которые легко находятся. Покажем это на примере.

$$R^{(ad)} - R = -\frac{1}{H} \frac{\alpha_{xx} \Pi_{xy}^a}{\kappa_{xx}}.$$

С другой стороны,

$$Q_{\parallel} \Phi_{\perp} = -\frac{1}{H} \frac{\alpha_{xx} \Pi_{xy}^a}{\kappa_{xx}},$$

значит,

$$R^{(ad)} - R = Q_{\parallel} \Phi_{\perp} . \quad (35.1)$$

Аналогично находятся следующие соотношения

$$\rho^{(ad)} - \rho = -H^2 Q_{\perp} \Phi_{\perp} , \quad (35.2)$$

$$Q_{\perp}^{(ad)} - Q_{\perp} = Q_{\parallel} S , \quad (35.3)$$

$$Q_{\parallel}^{(ad)} - Q_{\parallel} = -H^2 Q_{\perp} S , \quad (35.4)$$

$$K^{(ad)} - K = H^2 K S^2 . \quad (35.5)$$

Соотношения (35.1) – (35.5) вытекают из гиротропной среды. Используя соотношения Онзагера

$$\Pi_{ik}(\mathbf{H}) = T \alpha_{ki}(-\mathbf{H}) ,$$

можно получить ряд других соотношений между коэффициентами. При выводе этих соотношений используется то обстоятельство, что диагональные компоненты тензоров в гиротропной среде чётные функции  $\mathbf{H}$  и поэтому

$$\Pi_{xx}(\mathbf{H}) = T \alpha_{xx}(-\mathbf{H}) = T \alpha_{xx}(\mathbf{H}) ,$$

а недиагональные компоненты – нечётные функции  $\mathbf{H}$  и поэтому

$$\Pi_{xy}^a(-\mathbf{H}) = T \alpha_{yx}^a(-\mathbf{H}) = -T \alpha_{yx}^a(\mathbf{H}) = -T \alpha_{xy}^a(\mathbf{H}) .$$

Соотношения, о которых идёт речь, являются следующими

$$K \Phi_{\parallel} = T Q_{\parallel} \quad (35.6)$$

$$K \Phi_{\perp} = T Q_{\perp} \quad (35.7)$$

$$K^{(ad)} \Phi_{\parallel}^{(ad)} = T Q_{\parallel}^{(ad)} \quad (35.8)$$

Соотношения (35.6) – (35.8) называются соотношениями Бриджмена.

### 36. Гальваномагнитные явления в негиротронных средах при малых магнитных полях

В случае слабого магнитного поля тензор электропроводимости можно разложить в ряд по степеням  $H$ . Ограничиваясь квадратичными членами, компоненту  $\sigma_{ik}(\mathbf{H})$  запишем в следующем виде (магнитное поле  $\mathbf{H} = \mathbf{H}(H_1, H_2, H_3)$ ).

$$\sigma_{ik}(\mathbf{H}) \equiv \sigma_{ik}(H_1, H_2, H_3) = \sigma_{ik}^0 + \sigma_{ik,l} H_l + \sigma_{ik,mn} H_m H_n. \quad (36.1)$$

Закон электропроводимости тогда принимает вид:

$$ej_i = \sigma_{ik}^0 E_k + \sigma_{ik,l} E_k H_l + \sigma_{ik,mn} E_k H_m H_n. \quad (36.2)$$

В (32.1) и (32.2) по дважды встречающемуся индексу производится суммирование. Тензор  $\sigma_{ik}^0$  – тензор электропроводимости в отсутствие магнитного поля, тензора  $\sigma_{ik,l}$  и  $\sigma_{ik,mn}$  называются соответственно тензором холловской проводимости и тензором магнитопроводимости.

Из соотношения Онзагера

$$\sigma_{ik}(\mathbf{H}) = \sigma_{ki}(-\mathbf{H})$$

находим свойства указанных тензоров:

$$\sigma_{ik}^0 + \sigma_{ik,l} H_l + \sigma_{ik,mn} H_m H_n = \sigma_{ki}^0 - \sigma_{ki,l} H_l + \sigma_{ki,mn} H_m H_n;$$

отсюда

$$\sigma_{ik}^0 = \sigma_{ki}^0, \quad (36.3)$$

$$\sigma_{ik,l} = -\sigma_{ki,l}, \quad (36.4)$$

$$\sigma_{ik,mn} = \sigma_{ki,mn}. \quad (36.5)$$

Соотношения (36.3)–(36.5) справедливы для кристаллов любой симметрии, они указывают, что тензор электропроводимости – симметричен, тензор холловской проводимости – антисимметричен по первым двум индексам, а

тензор магнитопроводимости – симметричен по индексам в первой и второй паре индексов.

Тензор сопротивления запишется аналогично (36.1)

$$\rho_{ik}(\mathbf{H}) = \rho_{ik}^0 + \rho_{ik,l} H_l + \rho_{ik,mn} H_m H_n. \quad (36.6)$$

Закон электропроводности принимает вид

$$E_i = \rho_{ik}^0 e j_k + \rho_{ik,l} e j_k H_l + \rho_{ik,mn} e j_k H_m H_n. \quad (36.7)$$

Тензор  $\rho_{ik}^0$  – тензор сопротивления в отсутствие магнитного поля,  $\rho_{ik,l}$  называется тензором холловского сопротивления,  $\rho_{ik,mn}$  – тензором магнитосопротивления.

Свойства  $\rho_{ik}^0$ ,  $\rho_{ik,l}$ ,  $\rho_{ik,mn}$  аналогичны (36.3) – (36.5). Перейдём теперь к рассмотрению закона электропроводности в кубическом кристалле. В кубическом кристалле, как уже говорилось,

$$\sigma_{ik}^0 = \sigma^0 \delta_{ik}, \quad (36.8)$$

т.е. электропроводность есть скаляр.

Используя свойства симметрии кубического кристалла, можно доказать, что тензор холловской проводимости  $\sigma_{ik,l}$  антисимметричен по всем трём индексам, иначе говоря, он полностью антисимметричен. В этом случае, как показывает тензорный анализ,  $\sigma_{ik,l}$  пропорционален тензору Леви-Чевита

$$\sigma_{ik,l} = \alpha \delta_{ikl}, \quad (36.9)$$

где  $\alpha$  – коэффициент пропорциональности.

Отсюда, в частности, следует, что отличны от нуля компоненты тензора  $\sigma_{ik,l}$  только с тремя разными индексами.

Тензор магнитопроводимости, симметричный по парам индексов, как уже говорилось в п.6, можно записать в



виде матрицы шестого ранга, которая для кубического кристалла имеет вид

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{12} & 0 & 0 & 0 \\ \sigma_{12} & \sigma_{11} & \sigma_{12} & 0 & 0 & 0 \\ \sigma_{12} & \sigma_{12} & \sigma_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sigma_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \sigma_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \sigma_{44} \end{pmatrix}. \quad (36.10)$$

При этом каждая пара индексов имеет обозначение:

11 – 1; 23 или 32 – 4

22 – 2; 13 или 31 – 5

33 – 3; 12 или 21 – 6

Постараемся записать закон электропроводимости для кубического кристалла в векторном виде. Введём такое обозначение

$$ej_i = ej_i^{(0)} + ej_i^{(1)} + ej_i^{(2)}, \quad (36.11)$$

где

$$\left. \begin{aligned} ej_i^{(0)} &= \sigma_{ik}^0 E_k \\ ej_i^{(1)} &= \sigma_{ik,l} E_k H_l \\ ej_i^{(2)} &= \sigma_{ik,mn} E_k H_m H_n \end{aligned} \right\} \quad (36.12)$$

Первый член в (36.11) сразу записывается в векторном виде

$$ej_i^{(0)} = \sigma_{ik}^0 E_k = \sigma^0 \delta_{ik} E_k + \sigma^0 E_i,$$

т.е.

$$ej^{(0)} = \sigma^0 \mathbf{E}. \quad (36.13)$$

Также легко записать второй член в векторном виде

$$ej_l^{(1)} = \sigma_{1k,l} E_k H_l = \alpha \delta_{1k,l} E_k H_l = \alpha (E_2 H_3 - E_3 H_2) = \alpha [\mathbf{EH}]_1,$$

т.е.

$$ej^{(1)} = \alpha[EH]. \quad (36.14)$$

Распишем первую компоненту третьего слагаемого в (36.11)

$$\begin{aligned} ej_1^{(2)} &= \sigma_{1k,mn} E_k H_m H_n = \\ &= \sigma_{11,mn} H_m H_n E_1 + \sigma_{12,mn} E_2 H_m H_n + \sigma_{13,mn} E_3 H_m H_n. \end{aligned} \quad (36.15)$$

Используя (36.10), запишем

$$\begin{aligned} \sigma_{11,mn} E_1 H_m H_n &= \sigma_{11} E_1 H_1^2 + \sigma_{12} E_1 H_2^2 + \sigma_{13} E_1 H_3^2 = \\ &= \sigma_{11,11} E_1 H_1^2 + \sigma_{11,22} E_1 H_2^2 + \sigma_{11,33} E_1 H_3^2 \end{aligned}, \quad (36.16)$$

$$\begin{aligned} \sigma_{12,mn} E_2 H_m H_n &= \\ &= \sigma_{66} E_2 H_1 H_2 + \sigma_{66} E_2 H_2 H_1 = 2\sigma_{12,12} E_2 H_1 H_2, \end{aligned} \quad (36.17)$$

$$\begin{aligned} \sigma_{13,mn} E_3 H_m H_n &= \sigma_{55} E_3 H_1 H_3 + \sigma_{55} E_3 H_3 H_1 = \\ &= 2\sigma_{55} E_3 H_1 H_3 = 2\sigma_{12,12} E_3 H_1 H_3 \end{aligned}. \quad (36.18)$$

Введём обозначения

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{11,22} &= \beta \\ 2\sigma_{12,12} &= \gamma \\ \sigma_{11,11} - \sigma_{11,22} - 2\sigma_{12,12} &= \delta \end{aligned} \right\}. \quad (36.19)$$

Отсюда

$$\begin{aligned} \sigma_{11,11} &= \beta + \gamma + \delta, \\ ej_1^{(2)} &= (\beta + \gamma + \delta) E_1 H_1^2 + \beta E_1 (H_2^2 + H_3^2) + \\ &+ \gamma E_2 H_1 H_2 + \gamma E_1 H_1 H_3 = \\ &= \beta E_1 (H_1^2 + H_2^2 + H_3^2) + \\ &+ \gamma H_1 (H_1 E_2 + E_2 H_2 + E_3 H_3) + \delta E_1 H_1^2 \end{aligned}. \quad (36.20)$$

Если ввести диагональный тензор

$$T_{ik} = H_i^2 \delta_{ik},$$

$$\delta E_1 H_1^2 = \delta T_{11} E_1,$$

и (36.20) можно записать в векторном виде

$$e\mathbf{j}^{(2)} = \beta E\mathbf{H}^2 + \gamma \mathbf{H}(\mathbf{E}\mathbf{H}) + \delta \hat{T}\mathbf{E}. \quad (36.21)$$

Учитывая (36.13), (36.14), (36.21) и (36.11), получаем выражение для закона электропроводности для кубического кристалла в векторном виде

$$e\mathbf{j} = \sigma^0 \mathbf{E} + \alpha [\mathbf{E}\mathbf{H}] + \beta E\mathbf{H}^2 + \gamma \mathbf{H}(\mathbf{E}\mathbf{H}) + \delta \hat{T}\mathbf{E} \quad (36.22)$$

Эта формула называется формулой Зейтца.

Формула (36.7) можно также записать для кубического кристалла в векторном виде

$$\mathbf{E} = \rho^0 \{ e\mathbf{j} + a[\mathbf{e}\mathbf{j}\mathbf{H}] + b e\mathbf{j}H^2 + c \mathbf{H}(e\mathbf{j}\mathbf{H}) + d \hat{T}e\mathbf{j} \} \quad (36.23)$$

Правые части формул (36.22) и (36.23) имеют сходство. Первый член соответствует движению носителей в отсутствии магнитного поля. Второй член – это холловский. Поле Холла  $\rho^0 a[\mathbf{e}\mathbf{j}\mathbf{H}]$  направлено при этом перпендикулярно току и магнитному полю, холловский ток  $\alpha[\mathbf{E}\mathbf{H}]$  перпендикулярен соответственно напряженности электрического поля и магнитному полю. Последние члены в формуле (36.22) соответствуют магнитопроводимости, а в формуле (36.23) – магнитосопротивлению. Коэффициенты  $\alpha, \beta, \gamma, \delta, a, b, c, d$  в формулах (36.22) и (36.23) называются коэффициентами Зейтца. При этом первая группа коэффициентов определяет проводимости, вторая группа – сопротивления. На практике необходимо знать переход от одной группы коэффициентов к другой. Подставляя (36.22) в (36.23) и сравнивая коэффициенты при одинаковых членах, находим

$$a = -\rho^0 \alpha; \quad b = -\rho^0 (\beta + \rho^0 \alpha^2); \quad (36.24)$$

$$c = -\rho^0(\gamma - \rho^0\alpha^2); \quad d = -\rho^0\delta.$$

Коэффициент  $a$  можно связать с постоянной Холла  $R$ . Для этого положим

$$\mathbf{j} = \mathbf{j}(j, 0, 0), \quad \mathbf{H} = \mathbf{H}(0, 0, H).$$

Тогда поле Холла

$$E_y = \rho^0 a e j H.$$

С другой стороны, по определению

$$E_y = R e j H,$$

значит,

$$\begin{aligned} \rho^0 a &= R, \\ a &\equiv U_H = \frac{R}{\rho^0} = R\sigma^0. \end{aligned} \quad (36.25)$$

Коэффициент  $a$ , обозначаемый  $U_H$ , называется холловской проводимостью.

В отношении коэффициентов  $b$  и  $c$  следует сказать, что их сумма в  $Ge$  близка к нулю. Без учета анизотропии рассеяния микроскопическая теория дает точно нуль. С учетом анизотропии рассеяния получается следующее

$$\frac{b+c}{b} = 0.1 \div 0.15. \quad (36.26)$$

Недавние экспериментальные исследования подтвердили этот результат. В  $Si$  вместо соотношения  $b+c=0$  должно иметь место соотношение  $b+c+d=0$ . Это различие обусловлено разным расположением энергетических минимумов в  $Ge$  и  $Si$ .

В заключение отметим, что в гиротропной среде коэффициенты  $\delta$  и  $d$  равны нулю, т.к. в гиротропной среде (см. п.6)

$$\sigma_{66} = \sigma_{55} = \sigma_{44} = \frac{\sigma_{11} - \sigma_{12}}{2}.$$

Таким образом, формулы Зейтца для гиротропной среды будут без последнего члена следующими

$$ej = \sigma^0 E + \alpha[EH] + \beta EH^2 + \gamma H(EH), \quad (36.27)$$

$$E = \rho^0 \{ej + a[ejH] + bejH^2 + cH(ejH)\}. \quad (36.28)$$

### 37. Аналогия между гальванотермомагнитными явлениями в гиротропных средах и термоэлектрическими явлениями в анизотропных средах

Между гальваномагнитными явлениями в гиротропных средах и термоэлектрическими явлениями в анизотропных средах имеется определенная аналогия, которая обусловлена тем, что в обоих случаях кинетические коэффициенты являются тензорами. Для дальнейшего нам нужны будут обобщенные законы электропроводности и теплопроводности в анизотропном кристалле. В двухмерном случае для кристаллической пластинки имеем

$$E_x = \rho_{xx} ej_x + \rho_{xy} ej_y + \alpha_{xx} \frac{\partial T}{\partial x} + \alpha_{xy} \frac{\partial T}{\partial y}, \quad (37.1)$$

$$E_y = \rho_{yx} ej_x + \rho_{yy} ej_y + \alpha_{yx} \frac{\partial T}{\partial x} + \alpha_{yy} \frac{\partial T}{\partial y}, \quad (37.2)$$

$$q_x = -\kappa_{xx} \frac{\partial T}{\partial x} - \kappa_{xy} \frac{\partial T}{\partial y} + \Pi_{xx} ej_x + \Pi_{xy} ej_y, \quad (37.3)$$

$$q_y = -\kappa_{yx} \frac{\partial T}{\partial x} - \kappa_{yy} \frac{\partial T}{\partial y} + \Pi_{yx} ej_x + \Pi_{yy} ej_y. \quad (37.4)$$

Проследим теперь более детально аналогию между различными эффектами.

1. Аналогия между эффектом Холла (изотермическим и адиабатическим) и поперечным электрическим полем в анизотропной среде.

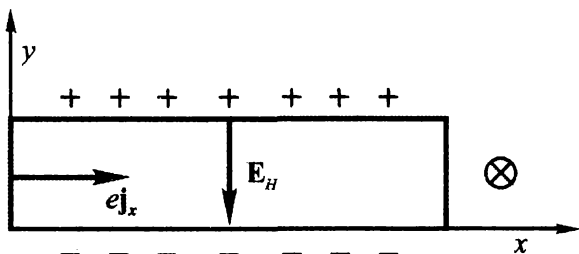


Рис. 47.

В пластинке с током, помещённой в магнитном поле при условии

$$j_y = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial x} = 0 \quad (37.5)$$

возникает поперечное (по отношению к электрическому току  $e j_x$ ) холловское поле  $E_H$ .

Если условие (37.5) наложить на анизотропный кристалл (рис.48), то появится поперечное поле  $E_y$ , как это следует из (37.2). Значит, возникновение поперечного электрического поля в анизотропной среде является аналогом эффекта Холла в гиротропной среде.

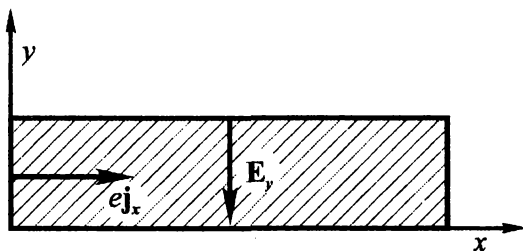


Рис. 48.

## 2. Аналогия между эффектом Эттингсгаузена и поперечным эффектом Пельтье.

Поперечный градиент температуры  $\frac{\partial T}{\partial y}$  в эффекте Эттингсгаузена возникает при наличии магнитного поля и электрического поля  $ej_x$  (рис.49). На изотропную пластинку накладываются при этом условия

$$q_y = 0, j_y = 0, \frac{\partial T}{\partial x} = 0 \quad (37.6)$$

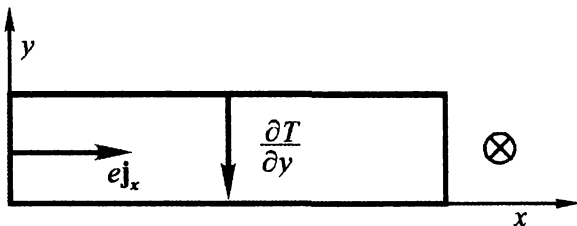


Рис. 49.

В анизотропной пластинке с током  $ej_x$  (рис.50) при условии (37.6) также появится градиент  $\frac{\partial T}{\partial y}$  (поперечный эффект Пельтье)

$$\frac{\partial T}{\partial y} = \frac{\Pi_{yx}}{\kappa_{yy}} ej_x,$$

что следует из (37.4). Следовательно, эффект Эттингсгаузена является аналогом поперечного эффекта Пельтье.

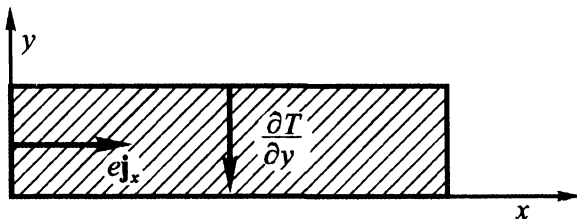


Рис. 50.

3. Аналогия между эффектом Нернста-Эттингсгаузена (изотермическим и адиабатическим) и поперечной термоЭДС в анизотропном кристалле.

Поперечное электрическое поле  $E_y$  в изотермическом эффекте Нернста-Эттингсгаузена появляется при наличии  $\frac{\partial T}{\partial x}$ , магнитного поля и условий

$$\frac{\partial T}{\partial y} = 0, \quad j_x = 0, \quad j_y = 0. \quad (37.7)$$

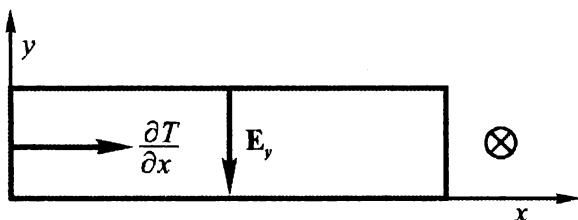


Рис. 51.

При этих же условиях в анизотропном кристалле (рис.52) возникает поперечное термоэлектрическое поле  $E_y$

$$E_y = \alpha_{yx} \frac{\partial T}{\partial x},$$

т.е. изотермический эффект Нернста-Эттингсгаузена аналогичен эффекту возникновения поперечной термоЭДС (изотермической) в анизотропном кристалле.

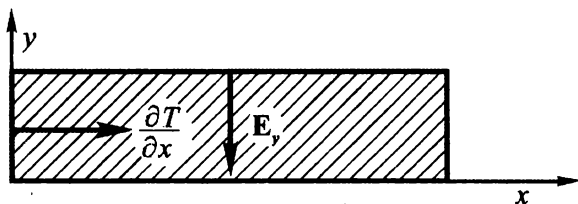


Рис. 52.



В адиабатическом эффекте Нернста-Эттингсгаузена электрическое поле  $E_y$  появится при условиях

$$q_y = 0, j_x = 0, j_y = 0. \quad (37.8)$$

При этих же условиях в анизотропной среде также возникает поле  $E_y$ . Получим выражение для  $E_y$  из формул (37.2) и (37.4)

$$\begin{aligned} E_y &= \alpha_{yx} \frac{\partial T}{\partial x} + \alpha_{yy} \frac{\partial T}{\partial y}, \\ \kappa_{yx} \frac{\partial T}{\partial x} + \kappa_{yy} \frac{\partial T}{\partial y} &= 0, \\ E_y &= \alpha_{yx} \frac{\partial T}{\partial x} - \alpha_{yy} \frac{\kappa_{yx}}{\kappa_{yy}} \cdot \frac{\partial T}{\partial x} = (\alpha_{yx} - \alpha_{yy} \frac{\kappa_{yx}}{\kappa_{yy}}) \frac{\partial T}{\partial x}. \end{aligned} \quad (37.9)$$

4. Аналогия между эффектом Риги-Ледюка и эффектом появления поперечного градиента температуры в анизотропной среде.

Градиент температуры  $\frac{\partial T}{\partial y}$  в эффекте Риги-Ледюка возникает, когда имеется градиент  $\frac{\partial T}{\partial x}$ , магнитное поле (рис.53) и наложены условия

$$q_y = 0, j_x = 0, j_y = 0. \quad (37.11)$$

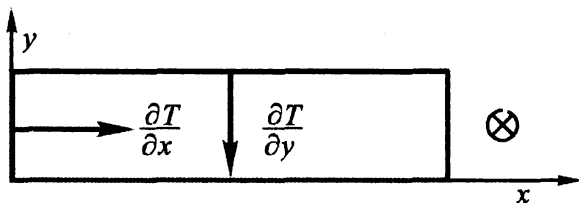


Рис. 53.

Аналогом в анизотропном случае есть эффект появления поперечного градиента  $\partial T / \partial y$  (рис.54) за счёт недиагональной компоненты  $\kappa_{yx}$  тензора теплопроводности

$$\frac{\partial T}{\partial y} = - \frac{\kappa_{yx}}{\kappa_{yy}} \cdot \frac{\partial T}{\partial x}.$$

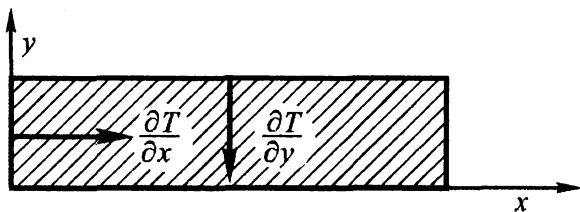


Рис. 54.

#### 5. Аналогия между адиабатическим сопротивлением в гиротропной и анизотропной средах.

При  $q_y = 0$  в анизотропной среде адиабатическое сопротивление определяется формулой

$$\rho_{xx}^{(ad)} = \rho_{xx} + \frac{\alpha_{xy} \Pi_{yx}}{\kappa_{yy}}.$$

Для адиабатического сопротивления в гиротропной среде имеется аналогичное выражение

$$\rho_{xx}^{(ad)} = \rho_{xx} + \frac{\alpha_{xy}^a(\mathbf{H}) \Pi_{yx}^a(\mathbf{H})}{\kappa_{yy}}.$$

Существует, однако, и различие между адиабатическим сопротивлением в анизотропной и гиротропной средах. Оно состоит в том, что в анизотропной среде  $\rho_{xx}^{(ad)} > \rho_{xx}$  т. к.

$$\frac{\alpha_{12} \Pi_{21}}{\kappa_{22}} = \frac{T \alpha_{12}^2}{\kappa_{22}} > 0,$$

а в гиротропной среде  $\rho_{xx}^{(ad)} < \rho_{xx}$  т. к.

$$\frac{\alpha_{xy}^a(\mathbf{H})\Pi_{yx}^a(\mathbf{H})}{\kappa_{yy}} = \frac{T\alpha_{xy}^a(\mathbf{H})\alpha_{yx}^a(-\mathbf{H})}{\kappa_{yy}} = -\frac{T\alpha_{xy}^{a^2}(\mathbf{H})}{\kappa_{yy}} < 0.$$

Это различие связано с тем, что в гиротропной среде недиагональные компоненты тензоров кинетических коэффициентов являются антисимметричными, в то время как в анизотропной среде они – симметричны.

Итак, основным термомагнитным эффектам в гиротропной среде мы нашли аналогии в анизотропной среде. Основной вывод, который можно сделать из рассмотренных явлений, состоит в том, что магнитное поле изотропную среду делает анизотропной.

## ГЛАВА 4. ТЕРМОДИНАМИКА НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ

### 38. Основные результаты классической термодинамики

Основные результаты классической термодинамики относятся к обратимым квазистатическим процессам. Эти процессы протекают столь медленно, что нарушение равновесного состояния системы пренебрежимо малы, и в каждый момент времени систему можно рассматривать как равновесную.

Всякое состояние системы в термодинамическом равновесии можно описать совокупностью некоторого числа макроскопических параметров. Число независимых параметров, однозначно определяющих макроскопическое состояние системы, называется числом степеней свободы системы. Простейшая, система – идеальный газ, например, имеет три степени свободы, и в качестве независимых переменных часто бывает удобно выбрать объём  $V$ , температуру  $T$  и число частиц в системе  $N$ . Все другие величины, характеризующие те или иные свойства идеального газа, являются функциями  $V, T, N$ . Это относится, в частности, и к давлению газа  $P$ . Величины, однозначно определяемые заданием параметров  $V, T, N$ , называются функциями состояния. В случае более сложных систем число независимых параметров больше трёх. Выбирая по-прежнему  $T, V, N$  в качестве независимых параметров, обозначим следующим образом всю совокупность независимых параметров системы с  $n + 3$  степенями свободы

$$T, V, N, x_1, \dots, x_n \quad (38.1)$$

Из этих параметров  $T$  является термическим, а  $V, x_1 \dots x_n$  – механическими параметрами в том смысле, что

для их изменения требуются какие-то механические воздействия на систему. Предположим, что система переходит из одного в другое близкое состояние обратимым путем. Тогда этот процесс описывается в классической термодинамике в рамках первого и второго принципов термодинамики.

Первый принцип термодинамики – закон сохранения энергии применительно к процессам, в которых существенное значение имеет тепловое движение, записывается так

$$dE = Q(d) + A(d) + \mu_0 dN. \quad (38.2)$$

При изменении параметров (38.1) изменение внутренней энергии системы  $dE$  может происходить, как показывает формула (38.2), за счет количества тепла  $Q(d)$ , получаемого системой, за счет работы  $A(d)$ , совершаемой над системой, за счёт изменения числа частиц  $dN$  ( $\mu_0$  – химический потенциал). Говоря о передаваемом системе количестве тепла  $Q(d)$ , следует сказать, что при этом совершается работа; только эта работа микроскопическая в отличие от макроскопической работы  $A(d)$ . Запишем выражение для механической работы, производимой силой  $\mathbf{F}(F_x(x, y, z), F_y(x, y, z), F_z(x, y, z))$  над материальной точкой при перемещении её на  $d\mathbf{r}$

$$(\mathbf{F}d\mathbf{r}) = F_x dx + F_y dy + F_z dz. \quad (38.3)$$

Можно ли записать (38.3) как полный дифференциал  $dA(x, y, z)$ , т.е.

$$(\mathbf{F}d\mathbf{r}) = dA(x, y, z). \quad (38.4)$$

Это сделать можно только в том случае, когда проекции силы представляют собой частные производные от некоторой функции  $A(x, y, z)$ :

$$F_x = \frac{\partial A}{\partial x}, F_y = \frac{\partial A}{\partial y}, F_z = \frac{\partial A}{\partial z}. \quad (38.5)$$

Силы, удовлетворяющие условию (38.5), называются консервативными (силы гравитационного поля, электростатического поля и т.д.). Функции  $A$  тогда соответствует потенциальная энергия системы  $U(x, y, z)$ , которая является функцией состояния:

$$A = -U.$$

Работа консервативной силы равна

$$(\mathbf{F} \cdot d\mathbf{r}) = -\left(\frac{\partial U}{\partial x}dx + \frac{\partial U}{\partial y}dy + \frac{\partial U}{\partial z}dz\right) = -dU. \quad (38.6)$$

Многие силы в природе, как, например, сила трения, не являются консервативными, поэтому работа (38.3), вообще говоря, не является полным дифференциалом. Выражение (38.3), зависящее от  $dz$ ,  $dy$ ,  $dx$ , называется пфаффовй формой и записывается следующим образом

$$\begin{aligned} F_x(x, y, z)dx + F_y(x, y, z)dy + F_z(x, y, z)dz = \\ = A(x, y, z, dx, dy, dz) = A(d) \end{aligned} \quad (38.7)$$

Иногда пишут  $d(A)$ , тем самым подчёркивая, что выражение не является полным дифференциалом.

Работа консервативной силы не зависит от пути и определяется только начальной  $M$  и конечной  $N$  точками

$$A = U(N) - U(M). \quad (38.8)$$

В этом случае можно говорить о запасе работы, понимая под этим потенциальную энергию  $U_0$ , отсчитанную от какой-то нулевой точки.

Работа неконсервативной силы зависит от пути и говорить о запасе работы здесь нельзя. Запишем теперь выражение для термодинамической работы с учётом парамет-

ров (38.1) (работа считается положительной, если она производится над системой)

$$A(d) = -pdV + X_1 dx_1 + \dots + X_n dx_n. \quad (38.9)$$

Здесь  $-pdV$  соответствует работе, производимой системой при изменении объёма;  $X_i dx_i$  соответствует работе обобщённой силы  $X_i$ .

Обобщенные силы, также как и давление, являются функциями параметров  $T, V, x_1 \dots x_n$ , то есть

$$X_i = X_i(T, V, N, x_1 \dots x_n).$$

Поскольку пфафхова форма (38.9), зависящая от  $T, V, N, x_1 \dots x_n$ , не содержит  $dT$  и  $dN$ , то термодинамическая работа  $A(d)$  не является полным дифференциалом. Если бы  $A(d)$  была полным дифференциалом, то должно было бы выполняться равенство

$$\frac{\partial X_i}{\partial T} = 0.$$

Известно, однако, что давление  $P$ , которое является одной из обобщенных сил, зависит от температуры.

Выражение для количества тепла  $Q(d)$  ( $Q(d) > 0$ , если система получает тепло) получим из (38.2), учитывая, что изменение внутренней энергии  $dE$  есть полный дифференциал, т.к.  $E$  является функцией состояния

$$E = E(T, V, N, x_1 \dots x_n),$$

$$dE = \frac{\partial E}{\partial T} dT + \frac{\partial E}{\partial V} dV + \frac{\partial E}{\partial x_1} dx_1 + \dots + \frac{\partial E}{\partial x_n} dx_n + \frac{\partial E}{\partial N} dN \quad (38.10)$$

Подставляя это в (38.2), находим  $Q(d)$

$$Q(d) = \frac{\partial E}{\partial T} dT + \left( \frac{\partial E}{\partial V} + P \right) dV + \left( \frac{\partial E}{\partial x_1} - X_1 \right) dx_1 + \dots + \left( \frac{\partial E}{\partial x_n} - X_n \right) dx_n + \left( \frac{\partial E}{\partial N} - \mu_0 \right) dN \quad (38.11)$$

Часто (38.11) записывается в таком виде

$$Q(d) = CdT + l_V dV + l_{x_1} dx_1 + \dots + l_{x_n} dx_n + l_N dN. \quad (38.12)$$

При равенстве нулю  $dT$

$$Q(d) = l_V dV + l_{x_1} dx_1 + \dots + l_{x_n} dx_n + l_N dN$$

и это выражение называется скрытой теплотой.

Так как в формуле

$$Q(d) = dE - A(d) - \mu_0 dN$$

содержится  $A(d)$ , то  $Q(d)$  не является полным дифференциалом. Значит  $Q(d)$  не является функцией состояния, откуда, в частности, следует, что не имеет смысла говорить о запасе тепла в данном теле, в то время как о запасе энергий можно говорить, т.к. энергия – функция состояния системы.

Пфаффовы формы количества тепла (38.11) и работы (38.9) не являясь полным дифференциалом, отличаются друг от друга тем, что  $A(d)$  — неголономная пфаффова форма, а  $Q(d)$  в обратимых процессах – всегда голономна. Термин “голономность” означает наличие у пфаффовой формы интегрирующего множителя. Например, голономность пфаффовой формы

$$F(d) = F_x(x, y)dx + F_y(x, y)dy$$

означает наличие множителя  $\lambda(x, y)$  такого, что

$$\lambda F(d) = \lambda F_x(x, y)dx + \lambda F_y(x, y)dy = d\Phi.$$



Утверждение о голономности  $Q(d)$  составляет содержание второго принципа термодинамики, который записывается следующим образом

$$\frac{1}{T} Q(d) = dS. \quad (38.13)$$

Интегрирующий множитель равен  $\frac{1}{T}$ , функция  $S$ , которая называется энтропией, является, как это следует из (38.13), функцией состояния системы

$$S = S(T, V, x_1 \cdots x_n). \quad (38.14)$$

Если система, получая количество тепла  $Q(d)$ , переходит из одного состояния в другое необратимым путем, то второй принцип термодинамики в этом случае записывается в виде неравенства Клаузиуса

$$\frac{1}{T} Q(d) < dS. \quad (38.15)$$

Это неравенство при сопоставлении с равенством (38.13) говорит о том, что изменение энтропии при необратимом процессе больше, чем при обратимом (при условии равенства левых частей (38.15) и (38.13)).

При адиабатической изоляции

$$Q(d) = 0,$$

откуда следует, что энтропия при обратимом процессе не меняется

$$dS = 0, \quad (38.16)$$

а при необратимом всегда возрастает

$$dS > 0. \quad (38.17)$$

Первый и второй принципы термодинамики для обратимых процессов можно объединить одним уравнением, воспользовавшись (38.13) и (38.11)

$$dS = \frac{C}{T} dT + \frac{l_V}{T} dV + \frac{l_{x_1}}{T} dx_1 + \dots + \frac{l_{x_n}}{T} dx_n + \frac{l_N}{T} dN. \quad (38.18)$$

Это уравнение носит название уравнения Гиббса.

### 39. Основные идеи термодинамики необратимых процессов

В случае необратимых процессов, которые являются нестатическими, классическая термодинамика приводит лишь к неравенствам (38.15), (38.17) между термодинамическими величинами, которые позволяют делать лишь качественные выводы о направлении тех или иных процессов. В последние 20-30 лет развились новые методы исследований необратимых процессов, которые, в известном смысле, являются обобщением классической термодинамики и теории теплопроводности.

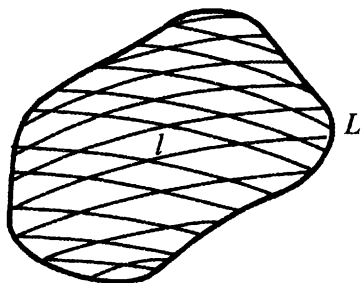


Рис. 55.

Основные идеи новой теории основаны на понятиях локального равновесия и медленных процессов.

Всякое макроскопическое тело линейных размеров  $L$  (рис.55) можно разделить на макроскопические малые части размером  $l$ , причём  $l \ll L$ . Будучи малы с макроскопической точки зрения, эти части содержат еще очень большое количество частиц.

Предположим, что числа частиц  $L$  и  $l$  следующие

$$N_L = 10^{23}, \quad N_l = 10^{12},$$

тогда ясно, что

$$N_l \ll N_L,$$

и в то же время

$$N_l \gg 1.$$

Малые части большой системы взаимодействуют между собой посредством частиц, расположенных на границах соприкосновения этих частей. Число этих частиц имеет порядок  $N_l^{2/3}$ , что много меньше числа частиц  $N_l$  в объёме  $l$ . По этой причине взаимодействие между отдельными частями большой системы является слабым, и в первом приближении части можно считать изолированными. Термодинамическое равновесие устанавливается раньше всего в таких малых частях.

Под локальным равновесием понимается следующее. Если в теле  $L$  протекают неравновесные процессы, то малые части, на которые разбивается тело, можно считать находящимися в термодинамическом равновесии. В таком случае им можно приписать определённые температуры, химические потенциалы и другие термодинамические величины.

Разбивая большую систему на всё более малые части, мы можем в пределе трактовать их как точки, тогда термодинамические величины являются функциями точки. Здесь следует заметить, что функциями точки могут быть только интенсивные термодинамические величины, т.е. такие, которые не зависят от количества вещества в системе, каковым являются температура, химпотенциал, давление. В случае экстенсивных величин, пропорциональных числу частиц в системе, таких, например, как энергия и др., функциями точки является их объёмные плотности.

Так, например, энергия системы  $E$  выражается как

$$S = \int \varepsilon(x, y, z; t) d\tau, \quad (39.1)$$

где  $\varepsilon(x, y, z; t)$  является объёмной плотностью энергии, и интегрирование производится по объёму рассматриваемой системы.

Аналогично

$$S = \int s(x, y, z; t) d\tau, \quad (39.2)$$

где  $s(x, y, z; t)$  объёмная плотность энтропии.

Термодинамическая теория необратимых процессов предполагает, что равенство

$$\frac{1}{T} Q(d) = dS \quad (39.3)$$

справедливо всегда по отношению к небольшим объемам, внутри которых имеет место локальное равновесие. При переходе же в целом к неравновесной системе нужно учесть необратимые процессы. Проиллюстрируем это на примере теплопроводности.

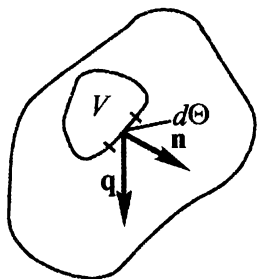


Рис. 56.

Выделим в неравномерно нагретой среде некоторый объём  $V$  (рис.56) и определим изменение энтропии в единицу времени внутри этого объёма вследствие теплопроводности. Тепло в  $V$  поступает только через поверхность этого объёма, причём, в единицу времени через элемент поверхности  $d\Theta$  поступает тепла

$$-(\mathbf{q} \cdot \mathbf{n}) d\Theta,$$

где  $\mathbf{q}$  – плотность потока тепла,  $\mathbf{n}$  – внешняя нормаль к элементу поверхности.

Тогда общее количество тепла, поступающего в единицу времени в объём  $V$ , определяется выражением

$$\frac{Q(d)}{dt} = -\oint (\mathbf{q} \cdot \mathbf{n}) d\Theta = -\int_V \text{div } \mathbf{q} d\tau. \quad (39.4)$$

Чтобы рассчитать изменение энтропии в объёме  $V$  в единицу времени  $dS/dt$ , разобьём  $V$  на малые объёмы  $d\tau$ .

Изменение тепла в единицу времени внутри каждого из них равно

$$-\operatorname{div} \mathbf{q} d\tau, \quad (39.5)$$

как это следует из (39.4). В предположении локального равновесия объёма  $d\tau$  изменение в единицу времени энтропии в этом объёме равно

$$-\frac{1}{T} \operatorname{div} \mathbf{q} \cdot d\tau. \quad (39.6)$$

Тогда изменение энтропии в объёме  $V$  найдётся суммированием соответствующих изменений в отдельных объёмах

$$\frac{dS}{dt} = - \int_V \frac{1}{T} \operatorname{div} \mathbf{q} d\tau. \quad (39.7)$$

Таким образом, для необратимого процесса теплопроводности вместо неравенства (38.15) мы получили равенство (39.7). Противоречия с классической термодинамикой здесь никакого нет, т.к. при переходе от отдельных элементов объёма  $V$  к объёму в целом учитывается изменение энтропии, вызванное необратимыми процессами. Найдём это добавочное изменение энтропии, для чего преобразуем подинтегральное выражение

$$\frac{1}{T} \operatorname{div} \mathbf{q} = \operatorname{div} \frac{\mathbf{q}}{T} - \left( \mathbf{q} \cdot \nabla \frac{1}{T} \right)$$

и подставим его в (39.7)

$$\frac{dS}{dt} = - \int_V \left[ \operatorname{div} \frac{\mathbf{q}}{T} - \left( \mathbf{q} \cdot \nabla \frac{1}{T} \right) \right] d\tau. \quad (39.8)$$

Пользуясь теоремой Гаусса, преобразуем полученное выражение к виду

$$\frac{dS}{dt} = - \oint \frac{1}{T} (\mathbf{q} \mathbf{n}) d\Theta + \int_V \left( \mathbf{q} \cdot \nabla \frac{1}{T} \right) d\tau. \quad (39.9)$$

Заметим, что  $-(\mathbf{qn})d\Theta$  есть количество тепла, которое получает система через элемент поверхности. Обозначим это количество тепла через  $q(d)$ . Далее воспользуемся законом теплопроводности, согласно которому

$$\mathbf{q} = -\kappa \nabla T.$$

Таким образом, окончательно имеем

$$\frac{dS}{dT} = \oint \frac{q(d)}{T} + \int_V \kappa \left( \frac{\nabla T}{T} \right)^2 d\tau. \quad (39.10)$$

Здесь первый интеграл представляет собой изменение энтропии системы за счёт тепла, притекающего извне, а именно эта величина и стоит в левой части неравенства Клаузиуса (38.15). Если бы теплопроводность в объёме  $V$  отсутствовала, изменение энтропии внутри объема равнялось бы

$$\frac{dS}{dT} = \oint \frac{q(d)}{T} = \frac{Q(d)}{T}, \quad (39.11)$$

что соответствовало бы изменению энтропии при обратимом процессе. Второй член в (39.10) представляет собой искомое добавочное изменение энтропии, вызванное необратимостью теплопроводности внутри рассматриваемого объёма. Поскольку этот член положителен, то изменение энтропии при необратимом процессе передачи тепла удовлетворяет неравенству Клаузиуса

$$\frac{dS}{dt} > \frac{Q(d)}{T}. \quad (39.12)$$

В случае адиабатической изоляции объёма  $V$  имеем

$$Q(d) > 0$$

$$\text{и} \quad \frac{dS}{dt} > 0. \quad (39.13)$$

Таким образом, термодинамическая теория необратимых процессов находится в согласии с классической термодинамикой.

Кроме равенства (39.3) термодинамика необратимых процессов предполагает применимость по отношению к небольшим объёмам, находящимся в локальном равновесии, уравнения Гиббса

$$TdS = dE - A(d) - \mu_0 dN. \quad (39.14)$$

Если рассматривать системы, над которыми внешние силы не совершают работу, тогда

$$TdS = dE - \mu_0 dN. \quad (39.15)$$

Перейдем в этом уравнении от  $S, E, N$  к соответствующим плотностям  $s, \varepsilon, \rho$  по формулам

$$S = sd\tau, \quad E = \varepsilon d\tau, \quad N = \rho d\tau,$$

где  $d\tau$  — элементарный объём, к которому относятся  $S, E, N$ . Находим теперь дифференциалы и подставляем их в (39.15)

$$dS = dsd\tau, \quad dE = d\varepsilon d\tau, \quad dN = d\rho d\tau,$$

$$Td sd\tau = d\varepsilon d\tau - \mu_0 d\rho d\tau.$$

После сокращения на  $d\tau$  имеем

$$Tds = d\varepsilon - \mu_0 d\rho. \quad (39.16)$$

Плотность энтропии, энергии и числа частиц являются функциями точки и времени

$$s = s(x, y, z; t),$$

$$\varepsilon = \varepsilon(x, y, z; t),$$

$$\rho = \rho(x, y, z; t),$$

и если мы рассматриваем фиксированный объём, то  $s, \varepsilon, \rho$  меняются только со временем. Тогда уравнение Гиббса (39.16) принимает вид

$$T \frac{\partial s}{\partial t} = \frac{\partial \epsilon}{\partial t} - \mu_0 \frac{\partial \rho}{\partial t}. \quad (39.17)$$

В термодинамике необратимых процессов идеи, лежащие в её основе, представляют собой постулаты и сводятся они к следующему. Существует локальное равновесие и для малых объёмов, находящихся в локальном равновесии, справедливы уравнения

$$\frac{1}{T} Q(d) = dS,$$

$$T \frac{\partial s}{\partial t} = \frac{\partial \epsilon}{\partial t} - \mu \frac{\partial \rho}{\partial t},$$

о чём уже говорилось. Далее, в каждой точке системы существуют плотности потоков тепла и частиц, определяемые обобщёнными законами теплопроводности и электропроводности. С этого постулата, мы, собственно говоря, и начали изучение курса термоэлектричества.

#### 40. Интегральные и дифференциальные формы уравнений баланса и сохранения

Речь идёт об уравнениях баланса и сохранения числа частиц, энергии, энтропии и т.д. Слово "интегральный" указывает на конечный объём  $V$ , в котором рассматриваются указанные величины.

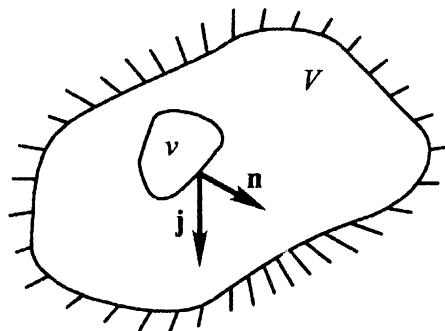


Рис. 57.

Слово "дифференциальный" указывает на бесконечно малый объём  $d\tau$ , который можно трактовать как точку. Рассмотрим изолированную систему, в которой имеется  $N$  частиц (рис. 57). Число частиц, следова-



тельно, постоянно. Интегральной формой уравнения или законом сохранения является тогда следующее

$$\frac{dN}{dt} = 0. \quad (40.1)$$

В этой же системе рассмотрим фиксированный малый объём  $v$ , где число частиц может меняться со временем. Если  $N_v$  и  $\rho$  – число частиц в  $v$  и плотность частиц соответственно, то

$$N_v = \int_v \rho \cdot d\tau. \quad (40.2)$$

Изменение числа частиц в единицу времени равно

$$\frac{dN_v}{dt} = \int_v \frac{\partial \rho}{\partial t} d\tau. \quad (40.3)$$

Под знаком интеграла берется частная производная, т.к.  $\rho$  является функцией времени и точки

$$\rho = \rho(x, y, z; t)$$

Число частиц меняется за счет ухода частиц из объёма  $v$  или прихода в него. Если известная плотность потока частиц  $\mathbf{j}$ , которая, как и  $\rho$ , есть функция точки и времени, то можно записать

$$\frac{dN_v}{dt} = -\oint (\mathbf{j} \cdot \mathbf{n}) d\Theta, \quad (40.4)$$

где  $\mathbf{n}$  – внешняя нормаль к поверхности объёма  $v$ .

Поверхностный интеграл преобразуем в объёмный по теореме Гаусса

$$-\oint (\mathbf{j} \cdot \mathbf{n}) d\Theta = -\int_v \operatorname{div} \mathbf{j} d\tau. \quad (40.5)$$

Сравнение формул (40.3) – (40.5) даёт

$$\int_V \frac{\partial \rho}{\partial t} d\tau = - \int_V \operatorname{div} \mathbf{j} d\tau$$

или

$$\int_V \left( \frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{j} \right) d\tau = 0. \quad (40.6)$$

Так как это справедливо для произвольного объема, то отсюда следует равенство нулю подинтегрального выражения

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{j} = 0. \quad (40.7)$$

Это уравнение представляет собой закон сохранения числа частиц в дифференциальной форме. При этом под сохранением числа частиц понимается отсутствие их рождения и исчезновения. Плотность частиц в элементарном объеме  $d\tau$  меняется только за счёт  $\operatorname{div} \mathbf{j}$ , т.е. за счёт разности ухода и прихода частиц.

Покажем теперь, что законы сохранения в интегральной и дифференциальной формах эквивалентны друг другу, для чего получим интегральный закон из дифференциального. В объеме  $V$  число частиц равно

$$N = \int_V \rho d\tau, \quad (40.8)$$

значит, 
$$\frac{dN}{dt} = \int_V \frac{\partial \rho}{\partial t} d\tau. \quad (40.9)$$

Используя (40.7) и интегральное преобразование Гаусса, имеем

$$\frac{dN}{dt} = - \int_V \operatorname{div} \mathbf{j} d\tau = - \oint (\mathbf{j} \mathbf{n}) d\Theta = 0. \quad (40.10)$$

Равенство нулю поверхностного интеграла обеспечивается отсутствием нормальной составляющей плотности

потока числа частиц на поверхности изолированного объёма  $V$ .

Перейдём теперь к уравнениям баланса частиц. Эти уравнения относятся к случаю, когда в системе имеются источники частиц. Обозначим через  $B$  скорость возникновения частиц внутри объема. Тогда интегральной формой уравнения баланса числа частиц будет

$$\frac{dN}{dt} = B \quad (40.11)$$

Обозначим через  $b$  плотность скорости возникновения числа частиц. Равенство (40.4) в этом случае запишется так

$$\frac{dN_v}{dt} = -\oint (\mathbf{j}\mathbf{n}) d\Theta + \int_v b d\tau \quad (40.12)$$

или

$$\frac{dN_v}{dt} = -\int_v \operatorname{div} \mathbf{j} d\tau + \int_v b d\tau. \quad (40.13)$$

С другой стороны,

$$\frac{dN_v}{dt} = \int_v \frac{\partial \rho}{\partial t} d\tau.$$

Значит,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{j} = b, \quad (40.14)$$

что представляет собой дифференциальную форму уравнения баланса числа частиц. Приведём пример с электронами и дырками, которые рождаются парами, например, под действием излучения. Примем следующие обозначения:

$\rho^{(n)}$  — плотность электронов,

$\mathbf{j}^{(n)}$  — плотность потока электронов,

$\rho^{(p)}$  – плотность дырок,

$\mathbf{j}^{(p)}$  – плотность потока дырок,

$b$  – плотность скорости возникновения электронно-дырочных пар.

В дифференциальной форме уравнения баланса электронов и дырок имеют вид

$$\frac{\partial \rho^{(n)}}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{j}^{(n)} = b, \quad (40.15)$$

$$\frac{\partial \rho^{(p)}}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{j}^{(p)} = b. \quad (40.16)$$

Уравнения (40.15) и (40.16) выражают несохранение электронов и дырок. Как будет обстоять дело с электрическим зарядом? Плотности электрического заряда и полного электрического тока соответственно равны

$$\rho_e = e\rho^{(p)} - e\rho^{(n)}, \quad (40.17)$$

$$\mathbf{j}_e = e\mathbf{j}^{(p)} - e\mathbf{j}^{(n)}. \quad (40.18)$$

Вычислим теперь  $\frac{\partial \rho_e}{\partial t}$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_e}{\partial t} &= e \frac{\partial \rho^{(p)}}{\partial t} - e \frac{\partial \rho^{(n)}}{\partial t} = \\ &= e(b - \operatorname{div} \mathbf{j}^{(p)}) - e(b - \operatorname{div} \mathbf{j}^{(n)}) = -\operatorname{div}(e\mathbf{j}^{(p)} - e\mathbf{j}^{(n)}) = -\operatorname{div} \mathbf{j}_e, \end{aligned}$$

то есть 
$$\frac{\partial \rho_e}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{j}_e = 0. \quad (40.19)$$

Таким образом, хотя электронно-дырочные пары не сохраняются, общий электрический заряд в системе сохраняется.

Запишем теперь – уравнение сохранения и баланса произвольной физической величины  $\Lambda$ , относящейся к данной системе. Введём при этом обозначения:

$\lambda$  – плотность величины  $\Lambda$ ,

$\mathbf{j}$  – плотность потока  $\Lambda$ ,

$L$  – скорость возникновения  $\Lambda$  в данном объёме,

$l$  – плотность скорости возникновения  $\Lambda$ .

Отсюда следует

$$\Lambda = \int \lambda d\tau, \quad (40.20)$$

$$L = \int l d\tau. \quad (40.21)$$

Уравнения сохранения  $\Lambda$  и баланса  $\Lambda$  в интегральной и дифференциальной формах принимают вид

$$\left. \begin{aligned} \frac{d\Lambda}{dt} &= 0 \\ \frac{\partial \lambda}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{j} &= 0 \end{aligned} \right\} \text{закон сохранения величины } \Lambda, \quad (40.22)$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{d\Lambda}{dt} &= L \\ \frac{\partial \lambda}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{j} &= l \end{aligned} \right\} \text{уравнения баланса величины } \Lambda. \quad (40.23)$$

#### 41. Дифференциальная форма первого принципа термодинамики

На основании (40.22) первый принцип термодинамики – закон сохранения энергии – можна сразу же записать в дифференциальной форме

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{W} = 0, \quad (41.1)$$

где  $\mathbf{W}$  – плотность потока энергии.

Для энергетически изолированного объёма первый принцип термодинамики в интегральной форме имеет вид

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = 0. \quad (41.2)$$

Здесь, как и в (41.1), правая часть равна нулю вследствие отсутствия источников энергии, что предполагает закон сохранения энергии (для изолированной системы). Теперь следует выяснить, чему равна плотность потока энергии  $W$ . С этой целью найдём выражение для  $\frac{dE_v}{dt}$ , где  $v$  – фиксированный, но не изолированный объём (рис.57). С одной стороны,

$$\frac{dE_v}{dt} = \int_v \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} d\tau, \quad (41.3)$$

с другой стороны, поскольку мы интересуемся тепловыми и электрическими процессами, изменение энергии  $E_v$  в единицу времени происходит за счет:

1) притока тепла через поверхность объёма, равного

$$-\oint (\mathbf{q} \cdot \mathbf{n}) dv, \quad (41.4)$$

2) притока частиц (электронов или дырок) в объём; изменение за счет этого энергии равно

$$\int_v \mu_0 \frac{\partial \rho}{\partial t} d\tau, \quad (41.5)$$

3) перераспределения электрических зарядов; из выражения для потенциальной энергии частиц в объеме  $v$ , находящихся в электрическом поле с потенциалом  $\varphi$ ,

$$\int_v \varphi \rho d\tau$$

следует, что изменение энергии в единицу времени за счет перераспределения частиц равно

$$\int_v \varphi e \frac{\partial \rho}{\partial t} d\tau = e \int_v \varphi \frac{\partial \rho}{\partial t} d\tau; \quad (41.6)$$

4) работы электрического тока

$$\int_v (e \mathbf{j} \mathbf{E}) d\tau = e \int_v (\mathbf{j} \mathbf{E}) d\tau. \quad (41.7)$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} \frac{dE_v}{dt} = & -\oint (\mathbf{q} \cdot \mathbf{n}) dO + \int_v \mu_0 \frac{\partial \rho}{\partial t} d\tau + \\ & + e \int_v \varphi \frac{\partial \rho}{\partial t} d\tau + e \int_v (\mathbf{j} \mathbf{E}) d\tau \end{aligned} \quad (41.8)$$

Перейдём в первом интеграле к интегрированию по объёму  $v$ , второй и третий интегралы объединим, введя электрохимический потенциал  $\mu = \mu_0 + e\varphi$ , а в четвёртом интеграле подставим вместо  $\mathbf{E}$  его выражение  $\mathbf{E} = -\frac{1}{e} \nabla \mu$ .

$$\begin{aligned} \frac{dE_v}{dt} = & -\int_v \operatorname{div} \mathbf{q} d\tau + \int_v \mu \frac{\partial \rho}{\partial t} d\tau - \int_v (\mathbf{j} \nabla \mu) d\tau = \\ = & \int_v \left[ -\operatorname{div} \mathbf{q} + \mu \frac{\partial \rho}{\partial t} - (\mathbf{j} \nabla \mu) \right] d\tau \end{aligned} \quad (41.9)$$

В дальнейшем изложении теории нас будет интересовать случай отсутствия источников рождения частиц, поэтому

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\operatorname{div} \mathbf{j}.$$

Так как

$$-\mu \cdot \operatorname{div} \mathbf{j} - (\mathbf{j} \nabla \mu) = -\operatorname{div} \mu \mathbf{j},$$

то (41.9) принимает вид

$$\frac{dE_v}{dt} = -\int_v \operatorname{div} (\mathbf{q} + \mu \mathbf{j}) d\tau. \quad (41.10)$$

Из (41.3) и (41.10) следует, что

$$\int_v \frac{d\varepsilon}{dt} d\tau = - \int_v \operatorname{div}(\mathbf{q} + \mu \mathbf{j}) d\tau, \quad (41.11)$$

а отсюда

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = - \operatorname{div}(\mathbf{q} + \mu \mathbf{j})$$

или

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \operatorname{div}(\mathbf{q} + \mu \mathbf{j}) = 0. \quad (41.12)$$

Уравнение (41.12) есть закон сохранения энергии в дифференциальной форме. Сравнение этого уравнения с уравнением (41.1) даёт выражение для плотности потока энергии  $\mathbf{W}$

$$\mathbf{W} = \mathbf{q} + \mu \mathbf{j}. \quad (41.13)$$

Таким образом, поток энергии складывается из потока тепла и конвекции электрохимического потенциала.

## 42. Обобщённое уравнение теплопроводности

В стационарном случае

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0, \quad \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = 0, \quad (42.1)$$

откуда получаются уравнения

$$\operatorname{div} \mathbf{j} = 0, \quad (42.2)$$

$$\operatorname{div} \mathbf{W} = 0. \quad (42.3)$$

Подставим (41.13) в (42.3)

$$\begin{aligned} \operatorname{div} \mathbf{W} &= \operatorname{div}(\mathbf{q} + \mu \mathbf{j}) = \operatorname{div} \mathbf{q} + \operatorname{div} \mu \mathbf{j} = \\ &= \operatorname{div} \mathbf{q} + \mu \operatorname{div} \mathbf{j} + (\mathbf{j} \nabla \mu) = 0 \end{aligned},$$

то есть



$$\operatorname{div} \mathbf{q} + (\mathbf{j} \nabla \mu) = 0. \quad (42.4)$$

Запишем это уравнение в координатах

$$\frac{\partial q_i}{\partial x_i} + j_i \frac{\partial \mu}{\partial x_i} = 0.$$

При этом

$$q_i = -\kappa_{ik} \frac{\partial T}{\partial x_k} + e \Pi_{ik} j_k.$$

Вычислим первый член в (42.4)

$$\operatorname{div} \mathbf{q} = \frac{\partial q_i}{\partial x_i} = -\frac{\partial}{\partial x_i} \kappa_{ik} \frac{\partial T}{\partial x_k} + e \frac{\partial}{\partial x_i} \Pi_{ik} j_k.$$

Полагая

$$\Pi_{ik} = \Pi_{ik}(\mathbf{r}, T),$$

имеем

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x_i} \Pi_{ik} j_k &= \frac{\partial \Pi_{ik}}{\partial x_i} j_k + \Pi_{ik} \frac{\partial j_k}{\partial x_i} = \\ &= \left[ \left( \frac{\partial \Pi_{ik}}{\partial x_i} \right)_T + \frac{\partial \Pi_{ik}}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial x_i} \right] j_k + \Pi_{ik} \frac{\partial j_k}{\partial x_i}. \end{aligned}$$

Значит,

$$\begin{aligned} \operatorname{div} \mathbf{q} &= -\frac{\partial}{\partial x_i} \kappa_{ik} \frac{\partial T}{\partial x_k} + \\ &+ e \left\{ \left[ \left( \frac{\partial \Pi_{ik}}{\partial x_i} \right)_T + \frac{\partial \Pi_{ik}}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial x_i} \right] j_k + \Pi_{ik} \frac{\partial j_k}{\partial x_i} \right\}. \end{aligned} \quad (42.5)$$

Если учесть, что

$$-\frac{1}{e} \frac{\partial \mu}{\partial x_i} = E_i = \rho_{ik} e j_k + \alpha_{ik} \frac{\partial T}{\partial x_k},$$

то для второго члена в (42.4) получается выражение

$$(\mathbf{j}\nabla\mu) = -e^2\rho_{ik}j_kj_i - e\alpha_{ik}\frac{\partial T}{\partial x_k}j_i. \quad (42.6)$$

Подставляя (42.5) и (42.6) в (42.4), получаем следующую формулу закона сохранения энергии в стационарном случае

$$\begin{aligned} -\frac{\partial}{\partial x_i}\kappa_{ik}\frac{\partial T}{\partial x_k} + e\left(\frac{\partial\Pi_{ik}}{\partial x_i}\right)_T j_k + e\frac{\partial\Pi_{ik}}{\partial T}\cdot\frac{\partial T}{\partial x_i}j_k + \\ + e\Pi_{ik}\frac{\partial j_k}{\partial x_i} - e^2\rho_{ik}j_kj_i - e\alpha_{ik}\frac{\partial T}{\partial x_k}j_i = 0. \end{aligned} \quad (42.7)$$

Если ограничиться рассмотрением однородных полупроводников, то

$$\begin{aligned} \Pi_{ik} &= \Pi_{ik}(T), \\ \frac{\partial\Pi_{ik}}{\partial x_i} &= 0, \end{aligned}$$

и (42.7) принимает вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x_i}\kappa_{ik}\frac{\partial T}{\partial x_k} - e\frac{\partial\Pi_{ik}}{\partial T}\cdot\frac{\partial T}{\partial x_i}j_k - e\Pi_{ik}\frac{\partial j_k}{\partial x_i} + \\ + e^2\rho_{ik}j_kj_i + e\alpha_{ik}\frac{\partial T}{\partial x_k}j_i = 0 \end{aligned}, \quad (42.8)$$

или

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x_i}\kappa_{ik}\frac{\partial T}{\partial x_k} + e^2\rho_{ik}j_kj_i - e\left(\frac{\partial\Pi_{ik}}{\partial T} - \alpha_{ik}\right)\frac{\partial T}{\partial x_k}j_i - \\ - e\Pi_{ik}\frac{\partial j_k}{\partial x_i} = 0 \end{aligned}, \quad (42.9)$$

(во втором члене в (42.8) «немые» индексы, по которым производится суммирование, можно переобозначить  $i \rightarrow k$ ,  $k \rightarrow i$ ).

Если ввести тензор

$$\tau_{ik} = \frac{\partial \Pi_{ik}}{\partial T} - \alpha_{ik}, \quad (42.10)$$

который, как уже известно, является тензором Томсона, то окончательно получаем

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \kappa_{ik} \frac{\partial T}{\partial x_k} + e^2 \rho_{ik} j_k j_i - e \tau_{ik} \frac{\partial T}{\partial x_i} j_k - e \Pi_{ik} \frac{\partial j_k}{\partial x_i} = 0. \quad (42.11)$$

Это уравнение часто называется обобщённым уравнением теплопроводности. Первый член в этом уравнении представляет собой плотность тепла, выделяющегося в единицу времени за счёт теплопроводности, второй член есть плотность тепла Джоуля, третий и четвёртый члены являются соответственно теплом Томсона и теплом Бриджмена.

Рассмотрим частные случаи обобщенного уравнения теплопроводности.

$$1. j = 0.$$

Из (42.11) получаем

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \kappa_{ik} \frac{\partial T}{\partial x_k} = 0. \quad (42.12)$$

Это есть уравнение теплопроводности в анизотропной среде. Если среда однородна и изотропна, то

$$\kappa_{ik} = \kappa(T) \delta_{ik}, \quad (42.13)$$

и уравнение (42.12) переходит в уравнение

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \kappa(T) \frac{\partial T}{\partial x_i} = 0, \quad (42.14)$$

или

$$\frac{\partial}{\partial x_1} \kappa(T) \frac{\partial T}{\partial x_1} + \frac{\partial}{\partial x_2} \kappa(T) \frac{\partial T}{\partial x_2} + \frac{\partial}{\partial x_3} \kappa(T) \frac{\partial T}{\partial x_3} = 0. \quad (42.15)$$

Если зависимость коэффициента теплопроводности от температуры слабая, т.е. ею можно пренебречь, то

$$\kappa(T) = \text{const};$$

тогда получим уравнение теплопроводности Лапласа

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial x_3^2} = 0. \quad (42.16)$$

## 2. Изотропная среда, $j \neq 0$ .

В изотропной среде

$$\kappa_{ik} = \kappa \delta_{ik}, \quad \rho_{ik} = \rho \delta_{ik}, \quad \tau_{ik} = \tau \delta_{ik}, \quad \Pi_{ik} = \Pi \delta_{ik}$$

и при суммировании в (42.11) остаются только диагональные элементы

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \kappa(T) \frac{\partial T}{\partial x_i} + e^2 \rho j_i^2 - e\tau \frac{\partial T}{\partial x_i} j_i - e\Pi \frac{\partial j_i}{\partial x_i} = 0.$$

Последний член равен нулю, т.к.

$$\frac{\partial j_i}{\partial x_i} = \text{div} \mathbf{j} = 0,$$

оставшиеся члены запишем в векторной форме

$$\text{div}(\kappa \nabla T) + e^2 \rho j^2 - e\tau(\mathbf{j} \nabla T) = 0. \quad (42.17)$$

Такой вид принимает обобщённое уравнение теплопроводности для однородной изотропной среды.

## **43. Распределение температуры в стержне при наличии электрического тока**

Рассмотрим задачу о распределении температуры в однородном изотропном стержне (рис. 58), по которому протекает электрический ток. На концах стержня расположены термостаты с температурами  $T_0$  и  $T_L$ , боковые стен-

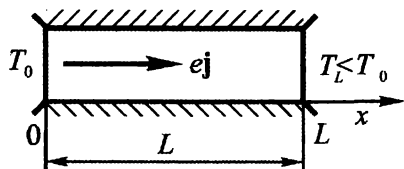


Рис. 58.

ки адиабатически изолированы. Будем рассматривать случай, когда

$$\kappa = \text{const},$$

$$\rho = \text{const},$$

$$\alpha = \text{const},$$

поэтому

$$\tau = T \frac{\partial \alpha}{\partial T} = 0.$$

Стержень можно рассматривать как одномерный, тогда из (42.17) имеем

$$\kappa \frac{d^2 T}{dx^2} + e^2 \rho j^2 = 0$$

или

$$\frac{d^2 T}{dx^2} + \frac{e^2 \rho}{\kappa} j^2 = 0. \quad (43.1)$$

Общее решение этого уравнения имеет вид

$$T = -\frac{e^2 \rho j^2}{2\kappa} x^2 + c_1 x + c_2. \quad (43.2)$$

Граничные условия задачи

$$T(0) = T_0, \quad T(L) = T_L. \quad (43.3)$$

Очевидно,

$$c_2 = T_0,$$

отсюда

$$T = T_0 - \frac{e^2 \rho j^2}{2\kappa} x^2 + c_1 x$$

или

$$T - T_0 = -\frac{e^2 \rho j^2}{2\kappa} x^2 + c_1 x \quad (43.4)$$

Обозначив

$$T_0 - T_L = \Delta T, \quad (43.5)$$

находим  $c_1$

$$T_L - T_0 = -\frac{e^2 \rho j^2}{2\kappa} L^2 + c_1 L,$$

$$c_1 = -\frac{\Delta T}{L} + \frac{e^2 \rho j^2}{2\kappa} L.$$

Решение уравнения (43.1) имеет вид

$$T = -\frac{e^2 \rho j^2}{2\kappa} x^2 + \left( -\frac{\Delta T}{L} + \frac{e^2 \rho j^2}{2\kappa} L \right) x + T_0. \quad (43.6)$$

Это есть распределение температуры вдоль стержня. График зависимости  $T = T(x)$  представлен на рис. 59. Прямая линия соответствует  $j = 0$ .

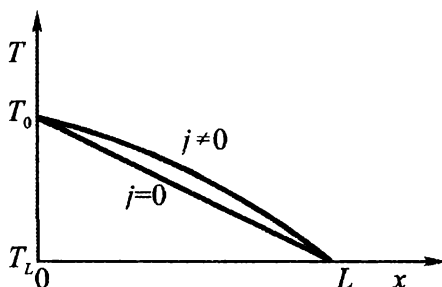


Рис. 59.

Из рис. 59 видно, что наличие электрического тока меняет распределение температуры.

Определим теперь количество тепла, которое приходит от нагревателя в стержень  $Q_0$ , и количество тепла, которое уходит из стержня в холодильник  $Q_L$ .

Так как поток тепла равен

$$q = -\kappa \frac{\partial T}{\partial x} + \Pi e j,$$

то отсюда следует, что

$$\begin{aligned} Q_0 &= s \left( -\kappa \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=0} + \Pi ej \Big|_{x=0} \right), \\ Q_L &= s \left( -\kappa \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=L} + \Pi ej \Big|_{x=L} \right), \end{aligned} \quad (43.7)$$

где  $s$  – площадь поперечного сечения стержня.

Находим градиенты температуры в точках  $x=0$  и  $x=L$

$$\begin{aligned} \frac{dT}{dx} &= -\frac{e^2 \rho j^2}{\kappa} x - \frac{\Delta T}{L} + \frac{e^2 \rho j^2}{2\kappa} L, \\ \frac{dT}{dx} \Big|_{x=0} &= -\frac{\Delta T}{L} + \frac{e^2 \rho j^2}{2\kappa} L, \end{aligned} \quad (43.8)$$

$$\frac{dT}{dx} \Big|_{x=L} = -\frac{\Delta T}{L} - \frac{e^2 \rho j^2}{2\kappa} L. \quad (43.9)$$

Найдём теперь  $Q_0$  и  $Q_L$ , полагая  $\alpha(T) = \text{const}$ , но  $\Pi = T\alpha$  и, значит,  $\Pi = \Pi(T)$

$$Q_0 = s \left( \kappa \frac{\Delta T}{L} - \frac{e^2 \rho j^2}{2} L + T_0 \alpha ej \right), \quad (43.10)$$

$$Q_L = s \left( \kappa \frac{\Delta T}{L} + \frac{e^2 \rho j^2}{2} L + T_L \alpha ej \right). \quad (43.11)$$

Разность этих теплот равна

$$Q_L - Q_0 = s \left( e^2 \rho j^2 L + (T_L - T_0) \alpha ej \right) = e^2 \rho j^2 s - E_T ej L s, \quad (43.12)$$

где  $E_T = \alpha(T_0 - T_L)/L$  – напряжённость термоэлектрического поля. Формула (43.12) показывает, что в тех случаях, когда тепло Джоуля  $e^2 \rho j^2 L s$ , выделяющееся в объёме стержня, играет более существенную роль, чем тепло  $E_T ej L s$ , выделяющееся за счёт работы тока против термоэлектрического

поля, количество тепла, уходящего из стержня в холодильник, больше количества тепла, приходящего из нагревателя в стержень. Причиной этого служит то, что всё тепло Джоуля, выделяющееся в стержне в единицу времени, поровну уходит в холодильник и в нагреватель, что хорошо видно в формулах (43.10) и (43.11). Такой вывод справедлив только в том случае, когда процессы, происходящие в стержне, являются стационарными (исходное уравнение (43.1) относится к стационарному случаю).

При нестационарных процессах, когда

$$\frac{\partial p}{\partial t} \neq 0, \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} \neq 0,$$

соотношение между теплотами  $Q_L$  и  $Q_0$  будет иным.

#### 44. Уравнение теплопроводности для гиротропных сред

Применим общее уравнение теплопроводности

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \left( \kappa_{ik} \frac{\partial T}{\partial x_k} \right) + e^2 \rho_{ik} j_i j_k - e \tau_{ik} \frac{\partial T}{\partial x_i} j_k - e \Pi_{ik} \frac{\partial j^k}{\partial x_i} = 0 \quad (44.1)$$

к гиротропной среде, учитывая, что всякий тензор второго ранга в гиротропной среде имеет вид (магнитное поле по оси  $x_3$ )

$$\hat{t} = \begin{pmatrix} t(H) & t_{12}(H) & 0 \\ -t_{12}(H) & t(H) & 0 \\ 0 & 0 & -t_{33} \end{pmatrix}. \quad (44.2)$$

В отношении теплопроводности предположим, однако, что  $\kappa$  является скаляром (эффект увлечения фононов электронами не учитываем). Тогда для плоской пластинки, расположенной перпендикулярно к магнитному полю, уравнение (44.1) преобразуется следующим образом



$$\begin{aligned}
& \kappa \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial x_2^2} \right) + e^2 \rho j_1^2 + e^2 \rho j_2^2 + e^2 \rho_{12} j_1 j_2 - e^2 \rho_{12} j_2 j_1 - \\
& - e\tau \left( j_1 \frac{\partial T}{\partial x_1} + j_2 \frac{\partial T}{\partial x_2} \right) - e\tau_{12} \left( j_2 \frac{\partial T}{\partial x_1} - j_1 \frac{\partial T}{\partial x_2} \right) - \\
& - e\Pi \left( \frac{\partial j_1}{\partial x_1} + \frac{\partial j_2}{\partial x_2} \right) - e\Pi_{12} \left( \frac{\partial j_2}{\partial x_1} - \frac{\partial j_1}{\partial x_2} \right) = 0.
\end{aligned} \quad (44.3)$$

Члены с холловским сопротивлением  $\rho_{12}$  в сумме дают нуль:

$$e^2 \rho_{12} j_1 j_2 - e^2 \rho_{12} j_2 j_1 = 0,$$

значит, холловский ток работы не производит и является, таким образом, недиссипативным. Далее, если предположить, что  $\alpha$  не зависит от температуры, то

$$\tau = 0,$$

что легко получить, используя первое соотношение Томсона и соотношение Онзагера:

$$\begin{aligned}
\tau_{ik}(H) &= \frac{\partial \Pi_{ik}(H)}{\partial T} - \alpha_{ki}(H), \\
\Pi_{ik}(H) &= T \alpha_{ki}(-H),
\end{aligned}$$

отсюда

$$\tau_{ik}(H) = \alpha_{ki}(-H) - \alpha_{ki}(H);$$

для диагональной компоненты имеем

$$\tau(H) = \tau_{ii}(H) = \alpha_{ii}(-H) - \alpha_{ii}(H) = 0,$$

т.к. в гиротропной среде  $\alpha_{ii}(H)$  – чётная функция поля.

Предпоследний член в (43.3) также равен нулю:

$$\frac{\partial j_1}{\partial x_1} + \frac{\partial j_2}{\partial x_2} = \text{div} \mathbf{j} = 0.$$

Используя ранее полученное соотношение

$$\alpha_{21} = Q_{\perp} H,$$

можно записать

$$\tau_{12}(H) = \alpha_{21}(-H) - \alpha_{21}(H) = -2\alpha_{21}(H) = -2Q_{\perp} H, \quad (44.4)$$

$$\Pi_{12}(H) = T\alpha_{21}(-H) = -T\alpha_{21}(H) = -TQ_{\perp} H. \quad (44.5)$$

При подстановке (44.4) и (44.5) в (44.3) получаем

$$\begin{aligned} \kappa \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial x_2^2} \right) + e^2 \rho j^2 + 2eQ_{\perp} H \left( j_2 \frac{\partial T}{\partial x_1} - j_1 \frac{\partial T}{\partial x_2} \right) + \\ + eTQ_{\perp} H \left( \frac{\partial j_2}{\partial x_1} - \frac{\partial j_1}{\partial x_2} \right) = 0 \end{aligned} \quad (44.6)$$

Подвергнем дальнейшему преобразованию уравнение (44.6). Запишем обобщенный закон электропроводности для гиротропной среды

$$\begin{aligned} -\frac{1}{e} \frac{\partial \mu}{\partial x_1} &= \rho e j_1 + \rho_{12} e j_2 + \alpha \frac{\partial T}{\partial x_1} + \alpha_{12} \frac{\partial T}{\partial x_1}, \\ -\frac{1}{e} \frac{\partial \mu}{\partial x_2} &= -\rho_{12} e j_1 + \rho e j_2 - \alpha_{12} \frac{\partial T}{\partial x_1} + \alpha \frac{\partial T}{\partial x_2}, \end{aligned}$$

и продифференцируем первое из этих уравнений по  $x_2$ , а второе – по  $x_1$

$$\begin{aligned} -\frac{1}{e} \frac{\partial^2 \mu}{\partial x_1 \partial x_2} &= \rho e \frac{\partial j_1}{\partial x_2} + \rho_{12} e \frac{\partial j_2}{\partial x_2} + \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x_1 \partial x_2} + \alpha_{12} \frac{\partial^2 T}{\partial x_2^2}, \\ -\frac{1}{e} \frac{\partial^2 \mu}{\partial x_2 \partial x_1} &= -\rho_{12} e \frac{\partial j_1}{\partial x_1} + \rho e \frac{\partial j_2}{\partial x_1} - \alpha_{12} \frac{\partial^2 T}{\partial x_1^2} + \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x_2 \partial x_1}. \end{aligned}$$

Вычитая теперь из первого уравнения второе

$$0 = \rho e \left( \frac{\partial j_1}{\partial x_2} - \frac{\partial j_2}{\partial x_1} \right) + \rho_{12} e \left( \frac{\partial j_2}{\partial x_2} + \frac{\partial j_1}{\partial x_1} \right) + \alpha_{12} \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial x_1^2} \right),$$

находим

$$\frac{\partial j_2}{\partial x_1} - \frac{\partial j_1}{\partial x_2} = \frac{\alpha_{12}}{ep} \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial x_2^2} \right) = -\frac{Q_{\perp} H}{ep} \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial x_2^2} \right). \quad (44.7)$$

Подставим (44.7) в (44.6)

$$\begin{aligned} \kappa \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial x_2^2} \right) + e^2 \rho j^2 + 2eQ_{\perp} H \left( j_2 \frac{\partial T}{\partial x_1} - j_1 \frac{\partial T}{\partial x_2} \right) - \\ - \frac{TQ_{\perp}^2 H^2}{\rho} \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial x_2^2} \right) = 0 \end{aligned}$$

и объединим первый и последний члены

$$\begin{aligned} 0 = \kappa \left( 1 - \frac{TQ_{\perp}^2 H^2}{\chi \rho} \right) \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial x_2^2} \right) + \\ + e^2 \rho j^2 + 2eQ_{\perp} H \left( j_2 \frac{\partial T}{\partial x_1} - j_1 \frac{\partial T}{\partial x_2} \right). \end{aligned} \quad (44.8)$$

Введём в рассмотрение, так называемую, термомагнитную добротность  $Z_Q$

$$Z_Q = \frac{Q_{\perp}^2 H^2}{\kappa \rho}. \quad (44.9)$$

Тогда уравнение (44.8) принимает вид

$$\begin{aligned} \kappa (1 - Z_Q T) \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial x_2^2} \right) + e^2 \rho j^2 + \\ + 2eQ_{\perp} H \left( j_2 \frac{\partial T}{\partial x_1} - j_1 \frac{\partial T}{\partial x_2} \right) = 0 \end{aligned} \quad (44.10)$$

Для выяснения физического смысла каждого члена (44.10) достаточно схематически показать их происхождение от членов уравнения (44.1), что и сделано ниже

$$\kappa (1 - Z_Q T) \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial x_2^2} \right) + e^2 \rho j^2 + 2eQ_{\perp} H \left( j_2 \frac{\partial T}{\partial x_1} - j_1 \frac{\partial T}{\partial x_2} \right) = 0,$$

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \left( \kappa_{ik} \frac{\partial T}{\partial x_k} \right) - e \Pi_{ik} \frac{\partial j_k}{\partial x_i} + e^2 \rho_{ik} j_i j_k - e \tau_{ik} \frac{\partial T}{\partial x_i} j_k = 0.$$

Термомагнитная добротность обычно мала, так что

$$Z_Q T \ll 1, \quad (44.11)$$

поэтому соответствующий член отбрасывается. Окончательная форма уравнения теплопроводности для гиротропной среды имеет следующий вид

$$\kappa \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial x_2^2} \right) + e^2 \rho j^2 + 2e Q_1 H \left( j_2 \frac{\partial T}{\partial x_1} - j_1 \frac{\partial T}{\partial x_2} \right) = 0. \quad (44.12)$$

#### 45. Распределение температуры в гиротропной пластинке при наличии электрического тока

Требуется найти распределение температуры в гиротропной пластинке с электрическим током, достаточно длинной вдоль оси  $x$ , так что влиянием утечки тепла через боковые грани на распределение температуры можно пренебречь, и распределение температуры можно считать одномерным вдоль оси  $y$ . Уравнение теплопроводности (44.12) в этом случае имеет вид:

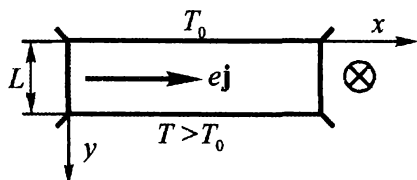


Рис. 60.

$$\kappa \frac{d^2 T}{dy^2} - 2Q_1 H e j \frac{dT}{dy} + e^2 \rho j^2 = 0$$

или

$$\frac{d^2 T}{dy^2} - a \frac{dT}{dy} + b = 0, \quad (45.2)$$

где

$$a = \frac{2Q_{\perp} Hej}{\kappa}, \quad (45.3)$$

$$b = \frac{e^2 \rho j^2}{\chi}. \quad (45.4)$$

Общее решение уравнения (45.2) имеет вид:

$$T = C_1 e^{ay} + C_2 + \frac{b}{a} y. \quad (45.5)$$

Граничные условия задачи:

$$\begin{aligned} T(0) &= T_0, \\ T(L) &= T_L \end{aligned} \quad (45.6)$$

На основании этого получаем из (45.5) два уравнения:

$$T_0 = C_1 + C_2, \quad (45.7)$$

$$T_L = C_1 e^{aL} + C_2 + \frac{b}{a} L. \quad (45.8)$$

Учитывая, что  $aL < 1$ , разложим экспоненту в ряд

$$e^{aL} = 1 + aL + \frac{1}{2} a^2 L^2 + \dots$$

Тогда

$$T_L = C_1 \left(1 + aL + \frac{1}{2} a^2 L^2\right) + C_2 + \frac{b}{a} L,$$

или

$$T_L = T_0 + \left(C_1 a + \frac{b}{a}\right) L + \frac{1}{2} C_1 a^2 L^2. \quad (45.9)$$

Отсюда можно определить  $C_1$ :

$$C_1 = \frac{\Delta T - \frac{b}{a} L}{aL + \frac{1}{2} a^2 L^2}, \quad (45.10)$$

где

$$\Delta T = T_L - T_0.$$

После разложения знаменателя по  $aL$  получаем

$$C_1 = \left(\frac{\Delta T}{aL} - \frac{b}{a^2}\right)\left(1 - \frac{1}{2}aL\right) = \frac{\Delta T}{aL} - \frac{1}{2}\Delta T - \frac{b}{a^2} + \frac{1}{2}\frac{b}{a}L. \quad (45.11)$$

Представим теперь (45.5) аналогично (45.9) в виде

$$T = T_0 + \left(C_1 a + \frac{b}{a}\right)y + \frac{1}{2}C_1 a^2 y^2,$$

и подставим в это выражение (45.11)

$$\begin{aligned} T = T_0 + & \left(\frac{\Delta T}{L} - \frac{1}{2}a\Delta T + \frac{1}{2}bL\right)y + \\ & + \frac{1}{2}\left(\frac{a\Delta T}{L} - \frac{1}{2}a^2\Delta T - b + \frac{1}{2}abL\right)y^2. \end{aligned} \quad (45.12)$$

Распределение температуры в пластинке при наличии электрического тока получилось иным по сравнению с распределением без тока

$$T = T_0 + \frac{\Delta T}{L}y.$$

Подсчитаем, сколько тепла  $Q_0$  забирается от термостата с температурой  $T_0$  или отдается (в зависимости от соотношений различных теплот, входящих в  $Q_0$ )

$$Q_0 = s \left[ -\kappa \frac{dT}{dy} \Big|_{y=0} + \Pi_{21} e j \Big|_{y=0} \right], \quad (45.13)$$

где  $s$  — площадь сечения пластинки, перпендикулярного

оси  $y$ . Найдем  $\frac{dT}{dy} \Big|_{y=0}$  из (45.12) и подставим в (45.13)

$$\frac{dT}{dy} \Big|_{y=0} = \frac{\Delta T}{L} - \frac{1}{2}\Delta T a + \frac{1}{2}bL = \frac{\Delta T}{L} - \frac{Q_{\perp} He j \Delta T}{\kappa} + \frac{e^2 j^2 \rho L}{2\kappa},$$

$$Q_0 = s \left[ -\kappa \frac{\Delta T}{L} + Q_{\perp} Hej \Delta T - \frac{1}{2} e^2 \rho j^2 L + \Pi_{21}(T_0) ej \right].$$

Так как

$$\Pi_{21}(H) = T_0 \alpha_{12}(-H), \quad \alpha_{12}(-H) = Q_{\perp} H, \quad \Pi_{21}(H) = T_0 Q_{\perp} H$$

то

$$\begin{aligned} Q_0 &= s \left[ -\kappa \frac{\Delta T}{L} + Q_{\perp} Hej \Delta T - \frac{1}{2} e^2 \rho j^2 L + T_0 Q_{\perp} Hej \right] = \\ &= s \left[ -\kappa \frac{\Delta T}{L} + Q_{\perp} Hej \Delta T - \frac{1}{2} e^2 \rho j^2 L \right]. \end{aligned} \quad (45.16)$$

#### 46. Задача нахождения максимальной разности температуры

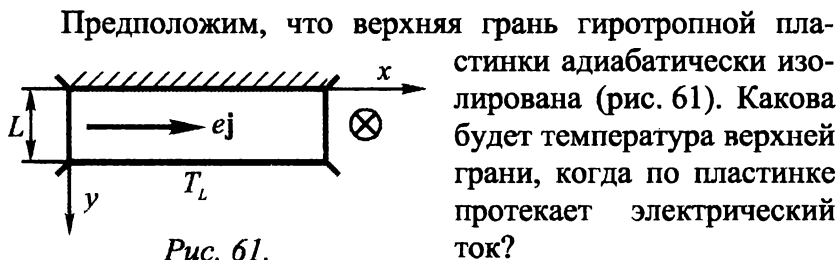


Рис. 61.

Отличие данной задачи от предыдущей заключается в граничных условиях

$$\begin{aligned} T(L) &= T_L, \\ q_y|_{y=0} &= 0. \end{aligned} \quad (46.1)$$

Общее решение уравнения (45.2) по-прежнему ищем в виде (45.5)

$$T = C_1 e^{ay} + C_2 + \frac{b}{a} y.$$

Отсюда находим градиент температуры в точке  $y_0$

$$\left. \frac{dT}{dy} \right|_{y=0} = C_1 a + \frac{b}{a}.$$

Подставляя его в уравнение

$$q_y \Big|_{y=0} = -\kappa \left. \frac{\partial T}{\partial y} \right|_{y=0} + \Pi_{21} ej \Big|_{y=0} = 0,$$

получаем

$$-\kappa(C_1 a + \frac{b}{a}) + ej(C_1 + C_2)Q_{\perp} H = 0, \quad (46.2)$$

где учтено, что

$$\begin{aligned} \Pi_{21}(H) \Big|_{y=0} &= T(0)Q_{\perp} H, \\ T(0) &= C_1 + C_2. \end{aligned}$$

Так как

$$ejQ_{\perp} H = \frac{\kappa a}{2},$$

то (46.2) дает

$$C_1 - C_2 = -2 \frac{b}{a^2}. \quad (46.3)$$

Решая это уравнение совместно с уравнением

$$T_L = C_1 e^{aL} + C_2 + \frac{b}{a} L, \quad (46.4)$$

находим постоянные  $C_1$  и  $C_2$

$$C_1 = \frac{T_L - 2 \frac{b}{a^2} - \frac{b}{a} L}{1 + e^{aL}}, \quad (46.5)$$

$$C_2 = C_1 + 2 \frac{b}{a^2}. \quad (46.6)$$



Отсюда

$$T(0) = C_1 + C_2 = 2C_1 + 2\frac{b}{a^2} = 2\frac{T_L - 2\frac{b}{a^2} - \frac{b}{a}L}{1 + e^{aL}} + 2\frac{b}{a^2} \quad (46.7)$$

Рассмотрим случай, когда  $aL \ll 1$ . Тогда с точностью до  $aL$

$$e^{aL} = 1 + aL, \quad \frac{1}{1 + \frac{aL}{2}} = 1 - \frac{aL}{2},$$

и формула (46.7) примет вид

$$\begin{aligned} T(0) &= 2\frac{T_L - 2\frac{b}{a^2} - \frac{b}{a}L}{2 + aL} + 2\frac{b}{a^2} = \frac{T_L - 2\frac{b}{a^2} - \frac{b}{a}L}{1 + \frac{aL}{2}} + 2\frac{b}{a^2} = \\ &= (T_L - 2\frac{b}{a^2} - \frac{b}{a}L)(1 - \frac{aL}{2}) + 2\frac{b}{a^2}, \quad (46.8) \\ T(0) &= T_L - T_L \frac{aL}{2} + \frac{bL^2}{2}. \end{aligned}$$

Находим теперь разность температур на нижней и верхней гранях пластинки

$$\Delta T = T_L - T(0) = T_L \frac{aL}{2} - \frac{bL^2}{2} = T_L L \frac{Q_{\perp} H e j}{\kappa} - L^2 \frac{e^2 \rho j^2}{2\kappa}, \quad (46.9)$$

где учтено (45.3) и (45.4).

Определим оптимальное значение  $ej$ , при котором  $\Delta T$  будет максимальным

$$\frac{d}{d(ej)} \Delta T = T_L L \frac{Q_{\perp} H}{\kappa} - L^2 \frac{e \rho j}{\kappa},$$

отсюда

$$(ej)_{\text{opt}} = T_L \frac{Q_{\perp} H}{\rho L}. \quad (46.10)$$

Максимальное значение  $\Delta T$  получается таким

$$\begin{aligned} (\Delta T)_{\max} &= T_L^2 \frac{Q_{\perp}^2 H^2}{\rho \kappa} - \frac{1}{2} T_L^2 \frac{Q_{\perp}^2 H^2}{\rho \kappa} = \\ &= \frac{1}{2} T_L^2 \frac{Q_{\perp}^2 H^2}{\rho \kappa} = \frac{1}{2} T_L^2 Z_Q \end{aligned} \quad (46.11)$$

Поскольку правая часть (46.11) положительна, то

$$T(0) < T_L. \quad (46.12)$$

Таким образом, при пропускании электрического тока через гиротропную пластинку температура адиабатически изолированной грани оказывается ниже температуры противоположной грани (эффект Эттингсгаузена, см. п.33). На этом основан процесс термомагнитного охлаждения.

Второй принцип термодинамики требует, как мы увидим в дальнейшем, чтобы

$$Z_Q T_L \leq 1. \quad (46.13)$$

Когда

$$Z_Q T_L = 1, \quad (46.14)$$

максимальная разность температур такова

$$(\Delta T)_{\max} = (T_L - T(0))_{\max} = \frac{1}{2} T_L. \quad (46.15)$$

Однако, материалов, для которых удовлетворялось бы соотношение (46.14) не так много. Обычно

$$Z_Q T_L \ll 1.$$

## 47. Дифференциальная форма второго принципа термодинамики для необратимых процессов

Второй принцип термодинамики для необратимых процессов утверждает, что энтропия изолированной системы возрастает, т.е. не сохраняется. Найдем дифференци-

альную форму баланса энтропии. Для этого воспользуемся уравнением Гиббса

$$T \frac{\partial s}{\partial t} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} - \mu \frac{\partial \rho}{\partial t} \quad (47.1)$$

и, учитывая изолированность системы, законами сохранения энергии и числа частиц

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{W} = 0, \quad (47.2)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{j} = 0. \quad (47.3)$$

Подставим (47.2) и (47.3) в (47.1)

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -\frac{1}{T} \operatorname{div} \mathbf{W} + \frac{\mu}{T} \operatorname{div} \mathbf{j}. \quad (47.4)$$

Преобразуем отдельные слагаемые

$$\frac{1}{T} \operatorname{div} \mathbf{W} = \operatorname{div} \frac{\mathbf{W}}{T} - (\mathbf{W} \nabla \frac{1}{T}),$$

$$\frac{\mu}{T} \operatorname{div} \mathbf{j} = \operatorname{div} \frac{\mu \mathbf{j}}{T} - (\mathbf{j} \nabla \frac{\mu}{T}).$$

Подставляя эти выражения в (47.4), получим

$$\begin{aligned} \frac{\partial s}{\partial t} &= -\operatorname{div} \frac{\mathbf{W}}{T} + (\mathbf{W} \nabla \frac{1}{T}) + \operatorname{div} \frac{\mu \mathbf{j}}{T} - (\mathbf{j} \nabla \frac{\mu}{T}) = \\ &= -\operatorname{div} \left( \frac{\mathbf{W} - \mu \mathbf{j}}{T} \right) + (\mathbf{W} \nabla \frac{1}{T}) - (\mathbf{j} \nabla \frac{\mu}{T}) = \\ &= -\operatorname{div} \frac{\overline{q}}{T} + (\mathbf{W} \nabla \frac{1}{T}) - (\mathbf{j} \nabla \frac{\mu}{T}), \end{aligned} \quad (47.5)$$

так как

$$\mathbf{W} - \mu \mathbf{j} = \mathbf{q}.$$

Введем вектор  $\mathbf{s}$  — плотность потока энтропии

$$\mathbf{s} = \frac{\mathbf{q}}{T} \quad (47.6)$$

и обозначение

$$(\mathbf{W} \nabla \frac{1}{T}) - (\mathbf{j} \nabla \frac{\mu}{T}) = \mathbf{v} . \quad (47.7)$$

Тогда (47.5) запишется в виде

$$\frac{\partial s}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{s} = v . \quad (47.8)$$

Это и есть дифференциальная форма второго принципа термодинамики для необратимых процессов.

Какой смысл имеет  $v$ ? Уравнение (47.8) есть уравнение баланса энтропии, значит  $v$  — плотность скорости возникновения энтропии. Если в системе существуют потоки тепла или потоки зарядов, то  $v$  не равно нулю вследствие возникновения источников энтропии за счет необратимых процессов.

Второй принцип термодинамики утверждает, что для необратимых процессов

$$v > 0 . \quad (47.9)$$

Это находится в согласии с утверждением о возрастании энтропии изолированной системы:

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial t} &= \int_V \frac{\partial s}{\partial t} d\tau - \int_V \operatorname{div} \mathbf{s} d\tau + \int_V v d\tau = \\ &= -\oint (\mathbf{s} \cdot \mathbf{n}) d\Theta + \int_V v d\tau = \int_V v d\tau > 0 \end{aligned} \quad (47.10)$$

Здесь мы воспользовались преобразованием Гаусса, при котором поверхностный интеграл исчезает, т.к. на поверхности изолированного объема  $V$

$$(\mathbf{s} \cdot \mathbf{n}) = 0 .$$

#### 48. Связь между термоэлектрическими коэффициентами и плотностью потока энтропии

Воспользовавшись выражением для плотности потока тепла

$$\mathbf{q} = -\hat{\kappa} \nabla T + \hat{\Pi} e \mathbf{j},$$

можно записать выражение для плотности потока энтропии

$$\mathbf{s} = \frac{\mathbf{q}}{T} = -\frac{1}{T} \hat{\kappa} \nabla T + \frac{1}{T} \hat{\Pi} e \mathbf{j}. \quad (48.1)$$

По аналогии с конвективной частью плотности потока тепла  $\hat{\Pi} e \mathbf{j}$ ,  $\frac{1}{T} \hat{\Pi} e \mathbf{j}$  – конвективная часть плотности потока энтропии.

Введем обозначение

$$\mathbf{s}_j = \frac{e}{T} \hat{\Pi}. \quad (48.2)$$

Тогда

$$\mathbf{s} = -\frac{1}{T} \hat{\kappa} \nabla T + \mathbf{s}_j \cdot \mathbf{j}. \quad (48.3)$$

Значит, поток энтропии возникает за счет теплопроводности и за счет конвекции частиц. Из (48.2) вытекает связь кинетических коэффициентов с  $\mathbf{s}_j$ . Запишем эту связь для изотропного случая

$$\Pi = \frac{T}{e} s_j, \quad (48.4)$$

$$\alpha = \frac{1}{e} s_j \quad (48.5)$$

так как  $\Pi = T\alpha$ ;

$$\tau = \frac{T}{e} \cdot \frac{\partial s_j}{\partial T}, \quad (48.6)$$

так как

$$\tau = T \cdot \frac{\partial \alpha}{\partial T}.$$

#### 49. Скорость возникновения энтропии в случае термо-электрических явлений

Получим более удобное для анализа выражение для  $\nu$ , когда в системе (в общем случае анизотропной) протекают тепловые и электрические процессы. Подставим в выражение для  $\nu$  выражение для  $\mathbf{W}$

$$\begin{aligned} \nu &= (\mathbf{W} \nabla \frac{1}{T}) - (\mathbf{j} \nabla \frac{\mu}{T}) = \\ &= ((\mathbf{q} + \mu \mathbf{j}) \nabla \frac{1}{T}) - \mu (\mathbf{j} \nabla \frac{1}{T}) - \frac{1}{T} (\mathbf{j} \nabla \mu) = \\ &= (\mathbf{q} \nabla \frac{1}{T}) - \frac{1}{T} (\mathbf{j} \nabla \mu), \end{aligned} \quad (49.1)$$

или в компонентах

$$\nu = q_i \frac{\partial}{\partial x_i} \cdot \frac{1}{T} - \frac{1}{T} j_i \frac{\partial \mu}{\partial x_i}. \quad (49.2)$$

Обобщенные законы электропроводимости и теплопроводимости имеют вид

$$\begin{aligned} -\frac{\partial \mu}{\partial x_i} &= e^2 \rho_{ik} j_k + e \alpha_{ik} \frac{\partial T}{\partial x_k}, \\ q_i &= -\kappa_{ik} \frac{\partial T}{\partial x_k} + e \Pi_{ik} j_k. \end{aligned}$$

Подставим эти выражения в (49.2)

$$v = -\kappa_{ik} \frac{\partial T}{\partial x_k} \cdot \frac{\partial}{\partial x_i} \cdot \frac{1}{T} + e \Pi_{ik} j_k \frac{\partial}{\partial x_i} \cdot \frac{1}{T} + \frac{e^2}{T} \rho_{ik} j_i j_k + \frac{e}{T} j_i \alpha_{ik} \frac{\partial T}{\partial x_k}. \quad (49.3)$$

Так как

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \cdot \frac{1}{T} = -\frac{1}{T^2} \cdot \frac{\partial T}{\partial x_i},$$

то

$$v = \frac{\kappa_{ik}}{T^2} \frac{\partial T}{\partial x_k} \cdot \frac{\partial T}{\partial x_i} - \frac{e}{T^2} \Pi_{ik} j_k \frac{\partial T}{\partial x_i} + \frac{e^2}{T} \rho_{ik} j_i j_k + \frac{e}{T} \alpha_{ik} j_k \frac{\partial T}{\partial x_i},$$

$$v = \frac{\kappa_{ik}}{T^2} \frac{\partial T}{\partial x_i} \cdot \frac{\partial T}{\partial x_k} + \frac{e^2}{T} \rho_{ik} j_i j_k + \frac{e}{T} \left( \alpha_{ki} - \frac{\Pi_{ik}}{T} \right) j_k \frac{\partial T}{\partial x_i}. \quad (49.4)$$

Первый член в (49.4) дает вклад в плотность скорости возникновения энтропии за счет теплопроводности, второй – за счет выделения тепла Джоуля. Третий член связан с термоэлектрическими явлениями, но вклад в  $v$  он не вносит, т.к. равен нулю в силу соотношения Онзагера

$$\Pi_{ik} = T \alpha_{ki}.$$

Поэтому

$$v = \frac{\kappa_{ik}}{T^2} \frac{\partial T}{\partial x_i} \cdot \frac{\partial T}{\partial x_k} + \frac{e^2}{T} \rho_{ik} j_i j_k. \quad (49.5)$$

Выясним знаки двух членов в (49.5). В изотропном случае каждый из них положителен

$$\frac{\kappa_{ik}}{T^2} \frac{\partial T}{\partial x_i} \cdot \frac{\partial T}{\partial x_k} = \kappa \frac{\delta_{ik}}{T} \frac{\partial T}{\partial x_i} \cdot \frac{\partial T}{\partial x_k} =$$

$$= \frac{\kappa}{T} \left[ \left( \frac{\partial T}{\partial x_1} \right)^2 + \left( \frac{\partial T}{\partial x_2} \right)^2 + \left( \frac{\partial T}{\partial x_3} \right)^2 \right] > 0,$$

$$\frac{e^2}{T} \rho_{ik} j_i j_k = \frac{e^2}{T} \rho \delta_{ik} j_i j_k = \frac{e^2}{T} \rho j^2 > 0.$$

В анизотропном случае каждый член представляет квадратичную форму (компонент градиента температуры и компонент электрического тока).

Из алгебры известно, что знак квадратичной формы, например,

$$\kappa_{ik} \frac{\partial T}{\partial x_i} \cdot \frac{\partial T}{\partial x_k} \quad (49.6)$$

зависит от знака  $\det \hat{\kappa}$ .

Тензор  $\hat{\kappa}$  является симметричным, т.к. в отсутствии магнитного поля

$$\kappa_{ik} = \kappa_{ki}.$$

Всякий же симметричный тензор второго ранга можно диагонализировать преобразованием координат. Выбираем координаты так, чтобы

$$\hat{\kappa} = \begin{pmatrix} \kappa_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \kappa_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \kappa_{33} \end{pmatrix},$$

тогда

$$\det \hat{\kappa} = \kappa_{11} \kappa_{22} \kappa_{33} > 0.$$

При преобразовании координат квадратичная форма (49.6) и  $\det \hat{\kappa}$  являются инвариантными, т.е. их числовые значения не меняются. Значит,

$$\kappa_{ik} \frac{\partial T}{\partial x_i} \cdot \frac{\partial T}{\partial x_k} > 0. \quad (49.7)$$

Аналогично вторая квадратичная форма больше нуля

$$\rho_{ik} j_i j_k > 0 \quad (49.8)$$



В предыдущем параграфе мы выяснили, что  $v$  связано с необратимыми процессами. Теперь мы видим, что процессы теплопроводности и выделения тепла Джоуля электрическим током вносят положительный вклад в  $v$ . Поэтому эти процессы являются необратимыми.

Что касается термоэлектрических явлений, то вклад в  $v$  они не вносят (третий член в (49.4) равен нулю). Поэтому в термодинамическом смысле термоэлектрические явления являются обратимыми. К ним, например, можно применять термодинамику обратимых процессов. Но это не значит, что коэффициенты  $\Pi, \alpha, \tau$  зависят только от равновесных свойств системы. Кинетические коэффициенты определяются механизмом рассеяния, временем релаксации, а это уже характерные категории диссипативных, т.е. необратимых процессов. В этом смысле термоэлектрические процессы являются необратимыми.

## 50. Скорость возникновения энтропии при термомагнитных процессах

При наличии магнитного поля выражение (49.4) запишется так:

$$v = \frac{\kappa_{ik}(\mathbf{H})}{T^2} \frac{\partial T}{\partial x_i} \frac{\partial T}{\partial x_k} + \frac{e^2}{T} \rho_{ik}(\mathbf{H}) j_i j_k + \frac{e}{T} (\alpha_{xi}(\mathbf{H}) - \Pi_{ik}(\mathbf{H}) \frac{1}{T}) j_k \frac{\partial T}{\partial x_i} \quad (50.1)$$

Определим вклад в  $v$  каждого из трёх членов. Из соотношения Онзагера  $\kappa_{ik}(\mathbf{H}) = \kappa_{ki}(-\mathbf{H})$  следует, что тензор  $\hat{\kappa}$  не является симметричным. Разобьем его на 2 части: симметричную и антисимметричную:

$$\kappa_{ik}(\mathbf{H}) = \kappa_{ik}^s(\mathbf{H}) + \kappa_{ik}^a(\mathbf{H}),$$

тогда

$$\begin{aligned}\kappa_{ik}(\mathbf{H}) \frac{\partial T}{\partial x_i} \frac{\partial T}{\partial x_k} &= \kappa_{ik}^s(\mathbf{H}) \frac{\partial T}{\partial x_i} \frac{\partial T}{\partial x_k} + \kappa_{ik}^a(\mathbf{H}) \frac{\partial T}{\partial x_i} \frac{\partial T}{\partial x_k} = \\ &= \kappa_{ik}^s(\mathbf{H}) \frac{\partial T}{\partial x_i} \frac{\partial T}{\partial x_k}\end{aligned}, \quad (50.2)$$

т.к.

$$\kappa_{ik}^a(\mathbf{H}) \frac{\partial T}{\partial x_i} \frac{\partial T}{\partial x_k} = \kappa_{ki}^a(\mathbf{H}) \frac{\partial T}{\partial x_k} \frac{\partial T}{\partial x_i} = -\kappa_{ik}^a(\mathbf{H}) \frac{\partial T}{\partial x_i} \frac{\partial T}{\partial x_k} = 0.$$

Аналогично второй член также содержит только симметричную часть тензора  $\hat{\rho}$ . В третьем члене содержится разность

$$\alpha_{ki}(\mathbf{H}) - \Pi_{ik}(\mathbf{H}) \frac{1}{T} = \alpha_{ki}(\mathbf{H}) - \alpha_{ki}(-\mathbf{H}),$$

которая, вообще говоря, не равна нулю. Всё зависит от чётности  $\alpha_{ki}(\mathbf{H})$ . Обозначим через  $\alpha_{ki}^-(\mathbf{H})$  нечётную часть  $\alpha_{ki}(\mathbf{H})$ , тогда  $\alpha_{ki}(\mathbf{H}) - \alpha_{ki}(-\mathbf{H}) = 2\alpha_{ki}^-(\mathbf{H})$ , и выражение (50.1) приобретает вид:

$$\nu = \frac{\kappa_{ik}^s(\mathbf{H})}{T^2} \frac{\partial T}{\partial x_i} \frac{\partial T}{\partial x_k} + \frac{e^2}{T} \rho_{ik}^s(\mathbf{H}) j_i j_k + 2 \frac{e}{T} \alpha_{ki}^-(\mathbf{H}) j_k \frac{\partial T}{\partial x_i}. \quad (50.3)$$

На основании рассуждений предыдущего параграфа можем сказать, что первые два члена существенно положительны. Каждый из этих членов связан соответственно с процессами теплопроводности и сопротивлением электрического тока в магнитном поле. Значит, эти процессы необратимы. Отметим, что холловское сопротивление, которое связано с  $\rho_{ik}^a(\mathbf{H})$ , роста энтропии в (50.3) не вызывает. Отсюда следует, что холловский ток является недиссипативным (не выделяет тепла). В отношении третьего члена следует сказать, что несмотря на то, что он содержит величины  $e$ ,  $\alpha_{ki}^-(\mathbf{H})$ ,  $j_k \frac{\partial T}{\partial x_i}$ , каждая из которых может быть как

отрицательной, так и положительной, а в целом он должен быть таким, чтобы  $v$  было неотрицательным.

В случае, когда  $\mathbf{j} \parallel \nabla T$  (продольные термомагнитные эффекты) третий член в (50.3) можно привести к следующему виду. Введем единичные векторы  $\mathbf{l}$  и  $\mathbf{t}$  вдоль тока и вдоль градиента

$$\mathbf{j} = j\mathbf{l}, \nabla T = |\nabla T|\mathbf{t}.$$

Условием параллельности, очевидно, является  $\mathbf{l} = \mathbf{t}$ , поэтому

$$j_k = j l_k, \frac{\partial T}{\partial x_i} = |\nabla T| l_i. \quad (50.4)$$

Подставляя (50.4) в (50.3), получим:

$$v = \frac{\kappa_{ik}^s(\mathbf{H})}{T^2} \frac{\partial T}{\partial x_i} \frac{\partial T}{\partial x_k} + \frac{e^2}{T} \rho_{ik}^s(\mathbf{H}) j_i j_k + 2 \frac{e}{T} \alpha_{ki}^{-s}(\mathbf{H}) j_k \frac{\partial T}{\partial x_i}, \quad (50.5)$$

т.к.

$$\begin{aligned} \alpha_{ki}^{-s}(\mathbf{H}) j_k \frac{\partial T}{\partial x_i} &= j |\nabla T| \alpha_{ki}^{-s}(\mathbf{H}) l_i l_k = \\ &= j |\nabla T| \alpha_{ki}^{-s}(\mathbf{H}) l_i l_k = \alpha_{ki}^{-s} j_k \frac{\partial T}{\partial x_i}, \end{aligned}$$

где  $\alpha_{ki}^{-s}$  — симметричная часть нечётной части тензора  $\hat{\alpha}$ .

В большинстве веществ

$$\alpha_{ik}(\mathbf{H}) = \alpha_{ki}(-\mathbf{H}), \quad (50.6)$$

поэтому  $\alpha_{ki}^{-s}$  равно нулю. В висмуте же  $\alpha_{ki}^{-s}$  не равно нулю, т. к. соотношение (50.6) не выполняется.

В случае поперечных термомагнитных эффектов в третий член (50.3) вносить вклад будут и симметричные и антисимметричные части тензора  $\hat{\alpha}$ .

Рассмотрим теперь случай гиротропных сред. В гиротропной среде тензор  $\hat{\alpha}$  имеет вид ( $\mathbf{H} = \mathbf{H}(0, 0, H)$ ).

$$\hat{\alpha}(H) = \begin{pmatrix} \alpha_{11}^s(H) & \alpha_{12}^a(H) & 0 \\ -\alpha_{12}^a(H) & \alpha_{11}^s(H) & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{11} \end{pmatrix},$$

причём  $\alpha_{11}^s(H) = \alpha_{11}^s(-H)$ ,  $\alpha_{12}^a(H) = -\alpha_{12}^a(-H)$ .

Рассмотрим поперечные термомагнитные эффекты в гиротропной пластинке (рис.62). Формула (50.3) при этом принимает вид:

$$v = \frac{\kappa(H)}{T^2} \left( \frac{\partial T}{\partial y} \right)^2 + \frac{e^2}{T} \rho(H) j^2 + 2 \frac{e}{T} \alpha_{12}(H) j \frac{\partial T}{\partial y}, \quad (50.7)$$

где

$$\kappa(H) = \kappa_{11}^s(H), \quad \rho(H) = \rho_{11}^s(H), \quad \alpha_{12}(H) = \alpha_{12}^a(H).$$

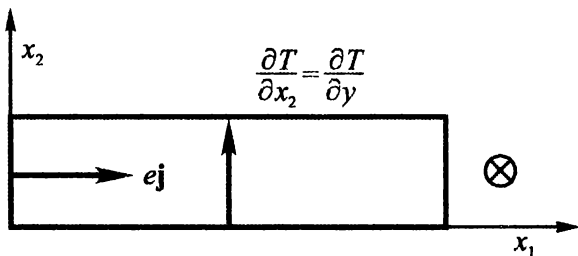


Рис. 62.

Так как

$$\alpha_{12}(H) = -Q_{\perp} H,$$

то

$$v = \frac{\kappa(H)}{T^2} \left( \frac{\partial T}{\partial y} \right)^2 + \frac{e^2}{T} \rho(H) j^2 - 2 \frac{e}{T} Q_{\perp} H j \frac{\partial T}{\partial y}. \quad (50.8)$$

Выражение (50.8) удобно преобразовать к иному виду, для чего объединим первый и третий члены:

$$\begin{aligned}
 & \frac{\kappa(H)}{T^2} \left( \frac{\partial T}{\partial y} \right)^2 - 2 \frac{e}{T} Q_{\perp} H j \frac{\partial T}{\partial y} = \\
 & = \frac{\kappa(H)}{T^2} \left[ \left( \frac{\partial T}{\partial y} \right)^2 - 2 \frac{\partial T}{\partial y} \frac{Q_{\perp} H e j T}{\kappa(H)} + \right. \\
 & \quad \left. + \frac{Q_{\perp}^2 H^2 e^2 j^2 T^2}{\kappa^2(H)} - \frac{Q_{\perp}^2 H^2 e^2 j^2 T^2}{\kappa^2(H)} \right] = \quad (50.9) \\
 & = \frac{\kappa(H)}{T^2} \left( \frac{\partial T}{\partial y} - \frac{Q_{\perp} H e j T}{\kappa(H)} \right)^2 - \frac{Q_{\perp}^2 H^2 e^2 j^2}{\kappa(H)}.
 \end{aligned}$$

Подставим (50.9) в (50.8)

$$\begin{aligned}
 v &= \frac{\kappa(H)}{T^2} \left( \frac{\partial T}{\partial y} - \frac{Q_{\perp} H e j T}{\kappa(H)} \right)^2 + \frac{e^2}{T} \rho(H) j^2 - \frac{Q_{\perp}^2 H^2 e^2 j^2}{\kappa(H)} = \\
 &= \frac{\kappa(H)}{T^2} \left( \frac{\partial T}{\partial y} - \frac{Q_{\perp} H e j T}{\kappa(H)} \right)^2 + \frac{e^2}{T} \rho(H) j^2 \left( 1 - \frac{Q_{\perp}^2 H^2 T}{\kappa(H) \rho(H)} \right).
 \end{aligned}$$

Используя определение термомагнитной добротности  $Z_Q$ , получаем

$$v = \frac{\kappa(H)}{T^2} \left( \frac{\partial T}{\partial y} - \frac{Q_{\perp} H e j T}{\kappa(H)} \right)^2 + \frac{e^2}{T} \rho(H) j^2 (1 - Z_Q T). \quad (50.10)$$

Отсюда следует вывод, что  $Z_Q T$  должно удовлетворять условию  $Z_Q T \leq 1$ , т. к. в ином случае, при  $Z_Q T > 1$  нарушался бы второй принцип термодинамики.

В гиротропном случае  $\alpha_{ik}^{-s} = 0$ , поэтому для продольных термомагнитных эффектов (50.3) принимает вид

$$v = \frac{\kappa(H)}{T^2} \left( \frac{\partial T}{\partial x} \right)^2 + \frac{e^2}{T} \rho(H) j^2. \quad (50.11)$$

## ГЛАВА 5. ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ГАЛЬВАНОТЕРМОМАГНИТНЫЕ МЕТОДЫ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЭНЕРГИИ

### 51. Основные термоэлектрические и гальванотермомагнитные приборы для преобразования энергии

#### 1. Термоэлектрические приборы

Основной прибор этого класса – термопара, которая может быть использована тремя способами. На рисунках 63, 64, 65 последовательно приведены принципиальные схемы применения термопары в качестве генератора электрической энергии, теплового насоса и холодильника.

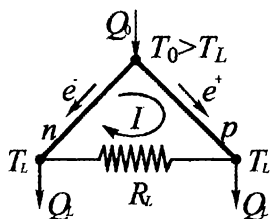


Рис. 63.

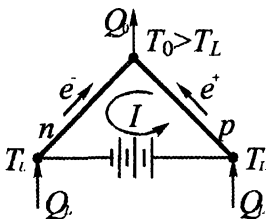


Рис. 64.

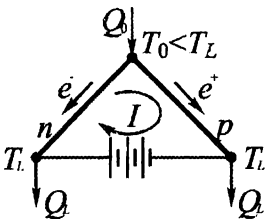


Рис. 65.

Термопара в качестве генератора уже рассматривалась ранее в п.14. Отметим только, что работа термопары во внешней цепи  $A$  производится за счет разности теплот  $Q_0 - Q_L$ .

Если вместо внешней нагрузки подключить батарею, то в зависимости от способа подключения термопара может работать как тепловой насос или как холодильник. На рис. 64 батарея подключена так, чтобы электрическому току в ветвях термопары соответствовало движение электронов и дырок к спаям, температура которого  $T_0$  выше температуры  $T_L$  клеммы термопары. В этом случае электроны и дырки переносят энергию (поток тепла Пельтье), забирае-

мую от резервуара с температурой  $T_L$  к спаю, где энергия выделяется в резервуар с более высокой температурой  $T_0$ . В этом случае термопара работает, как тепловой насос, перекачивая тепло из резервуара с более низкой температурой в резервуар с более высокой температурой.

На рис.65 батарея подключена так, чтобы электроны и дырки двигались от спая к клеммам. Тепло Пельтье теперь будет забираться у спая и отдаваться резервуару с температурой  $T_L < T_0$ . Если спай адиабатически изолировать, то работа термопары по откачке тепла от спая приведет к его охлаждению, поэтому устройство в целом, изображенное на рис. 65, можно назвать холодильником.

Помимо термопары термоэлектрическим устройством, служащим в качестве генератора, является анизотропный термоэлемент (рис.66).

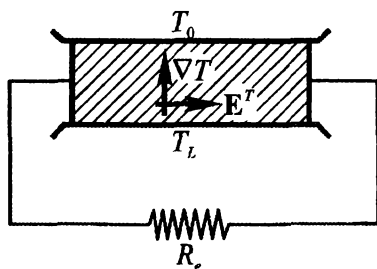


Рис. 66.

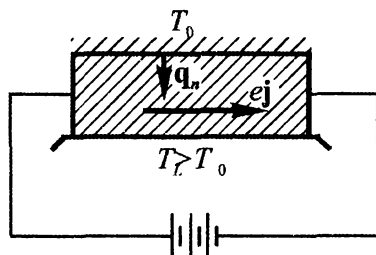


Рис. 67.

Принципиально возможно использовать анизотропный элемент также в качестве холодильника. Принцип действия его следующий. Пусть через анизотропный термоэлемент проходит электрический ток (рис. 67), который вызывает поток тепла Пельтье, направленный от верхней грани к нижней (поперечный эффект Пельтье, п. 24). Если верхняя грань адиабатически изолирована, то полный поток тепла, являющийся суммой потоков тепла Пельтье и теплопроводности, равен нулю. Вследствие этого верхняя грань нашего элемента будет охлаждаться.

## 2. Гальванотермомагнитные приборы

Основными приборами этого класса являются продольные и поперечные термомагнитные генераторы и холодильники. Продольный термомагнитный генератор – это не что иное, как термопара, помещенная в магнитное поле (рис. 68). Спрашивается, зачем термопару помещать в магнитное поле? Оказывается, иногда её термоэлектрические параметры при этом улучшаются. Схема термопары на рис. 68 эквивалентна схеме на рис. 63. При расчетах удобно изображать  $n$  и  $p$ -ветви термопары в увеличенном виде (разной длины и разного поперечного сечения). Вместо

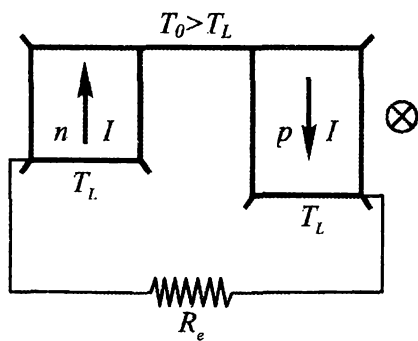


Рис. 68.

сая в настоящее время для соединения  $n$  и  $p$ -ветвей используют коммутационную пластинку, как это изображено на рис. 68. Генератор называется продольным по той причине, что электрический ток и градиент температуры в ветвях термопары коллинеарны.

Поперечный термомагнитный генератор представляет собой помещенную в магнитное поле пластинку, на которую наложен градиент температуры (рис. 69). Вследствие анизотропии термоЭДС, обусловленной наличием магнитного поля, возникает поперечное по отношению к градиенту температуры электрическое поле (поперечный эффект Нернста-Эттингсгаузена). В поперечном термомагнитном холодильнике вместо внешней нагрузки (рис. 69), стоит батарея, которая создает в пластинке электрический ток (рис. 70). Этот ток вызывает поперечный по отношению к электрическому току  $e_j$  поток тепла Пельтье  $q_n$ . При адиабатической изоляции одной грани последняя охлаждается (эффект Эттингсгаузена).



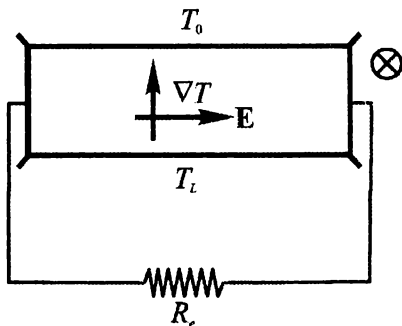


Рис. 69.

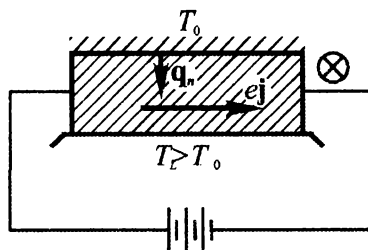


Рис. 70.

Сравнивая поперечные термоэлектрические и термомагнитные приборы, видим, что они имеют сходство, и это сходство состоит в том, что возникающий эффект перпендикулярен к вызывающему его действию. Разница же между ними заключена в физических причинах, обуславливающих протекание аналогичных процессов. Именно в термомагнитных приборах анизотропия термоЭДС создается магнитным полем, а в анизотропном термоэлементе она имеет естественное происхождение.

## 52. Общая формула для коэффициента полезного действия (КПД) генератора термоЭДС

Для вывода общей формулы КПД генератора не нужно знать его конкретное устройство, а необходимо только

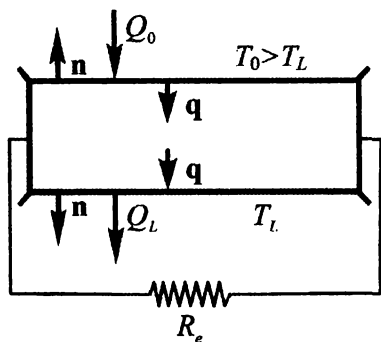


Рис. 71.

рассмотреть балансы энергии и энтропии при работе генератора. На рис. 71 устройство генераторов символически изображено прямоугольником ( $Q_0$  – поглощаемое тепло,  $Q_L$  – отдаваемое тепло,  $n$  – внешняя нормаль к поверхности генератора,  $q$  – плотность потока тепла, пересекающего

поверхность генератора). В дальнейшем для отдельных видов генераторов будет конкретизироваться их устройство.

По первому принципу термодинамики работа, совершаемая генератором, равна

$$A = Q_0 - Q_L. \quad (52.1)$$

Обычно под генератором понимают периодически действующую машину и тогда, поскольку в каждом цикле рабочее вещество машины приходит в исходное состояние,  $A$  является внешней работой.

КПД генератора по определению есть

$$\eta = \frac{A}{Q_0}. \quad (52.2)$$

Преобразуем это выражение к другому виду, используя второй принцип термодинамики

$$\frac{\partial s}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{s} = v.$$

В стационарном состоянии генератора

$$\frac{\partial s}{\partial t} = 0, \quad \operatorname{div} \xi = v. \quad (52.3)$$

Проинтегрируем (52.3) по объёму генератора и введем при этом обозначение

$$B = \int v d\tau. \quad (52.4)$$

Тогда

$$\int \operatorname{div} \mathbf{s} d\tau = B. \quad (52.5)$$

Преобразуем объёмный интеграл в (52.5) в поверхностный, используя выражение для плотности потока энтропии (47.6)

$$s = \frac{q}{T}, \quad B = \int \operatorname{div} s d\tau = \oint (\mathbf{s} \cdot \mathbf{n}) d\Theta = \oint \frac{1}{T} (\mathbf{q} \cdot \mathbf{n}) d\Theta.$$

Разобьем поверхность интегрирования на четыре поверхности: две боковые, верхнюю и нижнюю. Так как боковые поверхности адиабатически изолированы, то  $(\mathbf{q}\mathbf{n})$  равно нулю на этих поверхностях. Температуры  $T_0$  и  $T_L$  на верхней и нижней гранях постоянны, поэтому их выносим из-под интегралов и получаем

$$\begin{aligned} B &= \oint \frac{1}{T} (\mathbf{q} \cdot \mathbf{n}) d\Theta = \\ &= \frac{1}{T_0} \int_{\substack{\text{по поверхн.} \\ T=T_0}} (\mathbf{q} \cdot \mathbf{n}) d\Theta + \frac{1}{T_L} \int_{\substack{\text{по поверхн.} \\ T=T_L}} (\mathbf{q} \cdot \mathbf{n}) d\Theta. \end{aligned} \quad (52.6)$$

Интеграл  $\int (\mathbf{q} \cdot \mathbf{n}) d\Theta$  — тепло, проходящее через соответствующую поверхность. Поскольку на верхней поверхности  $(\mathbf{q} \cdot \mathbf{n}) = -q$ , а на нижней  $(\mathbf{q} \cdot \mathbf{n}) = q$ , то (52.6) принимает вид

$$B = -\frac{Q_0}{T_0} + \frac{Q_L}{T_L}. \quad (52.7)$$

Из (52.1) следует, что

$$Q_L = Q_0 - A,$$

и, значит,

$$-\frac{Q_0}{T_0} + \frac{Q_L}{T_L} = -\frac{Q_0}{T_0} + \frac{Q_0 - A}{T_L}.$$

Отсюда находим

$$-\frac{Q_0}{T_0} + \frac{Q_0}{T_L} = B + \frac{A}{T_L} = \frac{1}{T_L} (BT_L + A),$$

т.е.

$$Q_0 \frac{T_0 - T_L}{T_0} = BT_L + A.$$

Выражение

$$\eta_K = \frac{T_0 - T_L}{T_0}$$

– КПД цикла Карно, поэтому

$$Q_0 = \frac{1}{\eta_K} (BT_L + A). \quad (52.8)$$

Подставляя (52.8) в (52.2), получаем выражение для КПД генератора

$$\eta = \eta_K \frac{1}{1 + \frac{BT_L}{A}}. \quad (52.9)$$

Из (52.4) следует, что  $B$  связано с необратимыми процессами в генераторе. Если бы таких процессов не было, то  $B$  равнялось бы нулю, и КПД генератора равен был бы КПД цикла Карно. В реальных генераторах необратимые процессы существуют, поэтому  $B > 0$  и следовательно  $\eta < \eta_K$ .

Обозначим через  $\Lambda$  положительную величину  $\frac{BT_L}{A}$

$$\Lambda = \frac{BT_L}{A}. \quad (52.10)$$

Тогда КПД генератора принимает вид

$$\eta = \eta_K \frac{1}{1 + \Lambda}. \quad (52.11)$$

Задача нахождения  $\eta$  сводится, в основном, к нахождению  $B$ . Формула (52.7) дает удобное выражение для вычисления  $B$ , для чего требуется найти  $Q_0$  и  $Q_L$ .

Запишем плотность потока тепла в таком виде

$$q_x = -\kappa \frac{\partial T}{\partial x} + e \Pi_{1\kappa}(T, H) j_\kappa. \quad (52.12)$$

Тогда  $Q_0$  и  $Q_L$  определяются так

$$\begin{aligned} Q_0 &= s \left( -\kappa \frac{\partial T}{\partial x} + e \Pi_{1\kappa}(T, H) j_\kappa \right)_{x=0} = \\ &= -s\kappa \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=0} + seT_0 \alpha_{\kappa 1}(-H) j_\kappa, \end{aligned} \quad (52.13)$$

$$\begin{aligned} Q_L &= s \left( -\kappa \frac{\partial T}{\partial x} + j_\kappa e \Pi_{1\kappa}(T, H) \right)_{x=L} = \\ &= -s\kappa \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=L} + seT_L \alpha_{\kappa 1}(-H) j_\kappa \end{aligned} \quad (52.14)$$

где  $s$  – площадь сечения генератора, перпендикулярная потоку  $q_x$ . Находим  $B$

$$\begin{aligned} B &= -\frac{Q_0}{T_0} + \frac{Q_L}{T_L} = -s\kappa \frac{1}{T_0} \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=0} + se\alpha_{\kappa 1}(-H) j_\kappa + \\ &\quad -s\kappa \frac{1}{T_L} \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=L} + se\alpha_{\kappa 1}(-H) j_\kappa, \\ B &= s\kappa \left( \frac{1}{T_0} \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=0} - \frac{1}{T_L} \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=L} \right). \end{aligned} \quad (52.15)$$

Дальнейшее вычисление  $B$  сводится к вычислению распределения температуры в генераторе.

### 53. Термопара как генератор термоЭДС

Найдем  $B$  для  $n$ - и  $p$ -ветвей термопары (рис.72). Распределение температуры в отдельной ветви термопары было получено (см.п.43), поэтому для отыскания  $B$  остается только подставить (43.8) и (43.9) в (52.15).

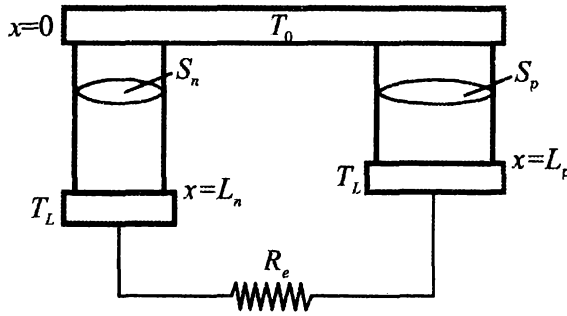


Рис. 72.

$$B_p = s_p \kappa_p \left[ \frac{1}{T_0} \left( -\frac{\Delta T}{L_p} + \frac{e^2 \rho_p j_p^2}{2 \kappa_p} L_p \right) - \frac{1}{T_0} \left( -\frac{\Delta T}{L_p} - \frac{e^2 \rho_p j_p^2}{2 \kappa_p} L_p \right) \right] =$$

$$s_p \kappa_p \Delta T \frac{1}{L_p} \left( \frac{1}{T_L} - \frac{1}{T_0} \right) + \frac{e^2 s_p \rho_p j_p^2 L_p}{2} \left( \frac{1}{T_0} + \frac{1}{T_L} \right),$$

$$B_p = \frac{s_p \kappa_p (\Delta T)^2}{L_p T_0 T_L} + \frac{\bar{T}}{T_0 T_L} e^2 s_p \rho_p j_p^2 L_p, \quad (53.1)$$

где средняя температура

$$\bar{T} = \frac{1}{2} (T_0 + T_L).$$

Аналогично определяется  $B_n$ .

$$B_n = \frac{s_n \kappa_n (\Delta T)^2}{L_n T_0 T_L} + \frac{\bar{T}}{T_0 T_L} e^2 s_n \rho_n j_n^2 L_n. \quad (53.2)$$

Из определения  $B$  (52.4) следует, что  $B$  всей термопары равно сумме

$$B = B_p + B_n = \frac{(\Delta T)^2}{T_0 T_L} \left( \kappa_p \frac{s_p}{L_p} + \kappa_n \frac{s_n}{L_n} \right) +$$

$$+ \frac{\bar{T}}{T_0 T_L} (e^2 s_p \rho_p j_p^2 L_p + e^2 s_n \rho_n j_n^2 L_n). \quad (53.3)$$

Поскольку

$$ej_p = \frac{I}{s_p}, \quad ej_n = \frac{I}{s_n},$$

где  $s_p, s_n$  — площади поперечного сечения ветвей термопары, то (53.3) можно записать как

$$\begin{aligned} B &= \frac{(\Delta T)^2}{T_0 T_L} \left( \kappa_p \frac{s_p}{L_p} + \kappa_n \frac{s_n}{L_n} \right) + \frac{\bar{T}}{T_0 T_L} I^2 \left( \rho_p \frac{L_p}{s_p} + \rho_n \frac{L_n}{s_n} \right) = \\ &= \frac{(\Delta T)^2}{T_0 T_L} \left( \kappa_p \frac{s_p}{L_p} + \kappa_n \frac{s_n}{L_n} \right) + \frac{\bar{T}}{T_0 T_L} I^2 R_i, \end{aligned} \quad (53.4)$$

где  $R_i = \rho_p \frac{L_p}{s_p} + \rho_n \frac{L_n}{s_n}$  — внутреннее сопротивление термопары. Теперь можно перейти к вычислению  $\Lambda$ . Внешняя работа  $A$  и электрический ток равны соответственно

$$A = I^2 R_e, \quad (53.5)$$

$$I = \frac{\varepsilon_T}{R_i + R_e} = \frac{\alpha \Delta T}{R_i + R_e}, \quad (53.6)$$

где

$$\alpha = \alpha_p - \alpha_n.$$

Следовательно,

$$A = \frac{\alpha^2 (\Delta T)^2 R_e}{(R_i + R_e)^2}. \quad (53.7)$$

$$\Lambda = \frac{B T_L}{A} = \frac{(R_i + R_e)^2}{T_0 \alpha^2 R_e} \left( \kappa_p \frac{s_p}{L_p} + \kappa_n \frac{s_n}{L_n} \right) + \frac{\bar{T}}{T_0} \frac{R_i}{R_0}. \quad (53.8)$$

Введя обозначение

$$m = \frac{R_e}{R_i},$$

запишем  $\Lambda$  в таком виде

$$\Lambda = \frac{(1+m)^2}{T_0 \alpha^2 m} R_i \left( \kappa_p \frac{s_p}{L_p} + \kappa_n \frac{s_n}{L_n} \right) + \frac{\bar{T}}{T_0 m}. \quad (53.9)$$

Для получения возможно большего КПД необходимо так подобрать параметры, входящие в выражение (53.9), чтобы  $\Lambda$  было минимальным. Найдем минимальное значение выражения, которое обозначим через  $y$

$$y = R_i \left( \kappa_p \frac{s_p}{L_p} + \kappa_n \frac{s_n}{L_n} \right). \quad (53.10)$$

Введем обозначение

$$\Phi = \frac{s}{L},$$

тогда

$$R_i = \frac{\rho_p}{\Phi_p} + \frac{\rho_n}{\Phi_n},$$

$$y = \rho_p \kappa_p + \rho_n \kappa_n + \rho_p \kappa_n \frac{\Phi_n}{\Phi_p} + \rho_n \kappa_p \frac{\Phi_p}{\Phi_n}. \quad (53.11)$$

Введем еще одно обозначение

$$x = \frac{\Phi_n}{\Phi_p},$$

тогда

$$y = \rho_p \kappa_p + \rho_n \kappa_n + \rho_p \kappa_n x + \rho_n \kappa_p \frac{1}{x}. \quad (53.12)$$

Функция  $y(x)$  имеет минимум, т.к. при  $x \rightarrow 0$  и при  $x \rightarrow \infty$ ,  $y \rightarrow \infty$ . Найдем этот минимум

$$\frac{dy}{dx} = \rho_p \kappa_n - \rho_p \kappa_n \frac{1}{x^2} = 0.$$



Отсюда

$$x = \sqrt{\frac{\rho_n \kappa_p}{\rho_p \kappa_n}}. \quad (53.13)$$

Найдем минимальное значение  $y$

$$\begin{aligned} y_{\min} &= \rho_p \kappa_p + \rho_n \kappa_n + \rho_p \kappa_n \sqrt{\frac{\rho_n \kappa_p}{\rho_p \kappa_n}} + \rho_n \kappa_p \sqrt{\frac{\rho_p \kappa_n}{\rho_n \kappa_p}} = \\ &= \rho_p \kappa_p + \rho_n \kappa_n + 2\sqrt{\rho_n \kappa_p \rho_p \kappa_n} = \left(\sqrt{\rho_p \kappa_p} + \sqrt{\rho_n \kappa_n}\right)^2. \end{aligned} \quad (53.14)$$

Подставим полученное выражение в  $\Lambda$

$$\Lambda = \frac{(1+m)^2}{T_0 \alpha^2 m} \left(\sqrt{\rho_p \kappa_p} + \sqrt{\rho_n \kappa_n}\right)^2 + \frac{\bar{T}}{T_0 m}. \quad (53.15)$$

Введем величину  $Z$ , которая называется термоэлектрической добротностью, или числом Иоффе

$$Z = \frac{\alpha^2}{\left(\sqrt{\rho_p \kappa_p} + \sqrt{\rho_n \kappa_n}\right)^2} = \frac{(\alpha_n - \alpha_p)^2}{\left(\sqrt{\rho_p \kappa_p} + \sqrt{\rho_n \kappa_n}\right)^2}. \quad (53.16)$$

Выражение для  $\Lambda$  получается теперь таким

$$\Lambda = \frac{1}{Z T_0} \frac{(1+m)^2}{m} + \frac{\bar{T}}{T_0 m}. \quad (53.17)$$

Определим еще минимум  $\Lambda$  по  $m$

$$\frac{\partial \Lambda}{\partial m} = \frac{1}{Z T_0} \left(1 - \frac{1}{m^2}\right) - \frac{\bar{T}}{T_0 m^2} = 0.$$

Значение  $m$ , которое удовлетворяет этому уравнению, обозначим через  $M$

$$M = \sqrt{1 + Z \bar{T}}. \quad (53.18)$$

Подставим это выражение в (53.17)

$$\begin{aligned}\Lambda &= \frac{1}{ZT_0} \frac{(M+1)^2}{M} + \frac{\bar{T}}{T_0 M} = \frac{1}{ZT_0 M} [(M+1)^2 + Z\bar{T}] = \\ &= \frac{1}{ZT_0 M} [M^2 + 2M + 1 + Z\bar{T}]. \\ \Lambda &= \frac{2}{ZT_0} (1+M).\end{aligned}\quad (53.19)$$

Следовательно, КПД термопары определяется выражением

$$\eta = \eta_K \frac{1}{1 + \frac{2}{ZT_0} (1+M)}.\quad (53.20)$$

Отсюда видно, что  $Z$  при заданных  $T_0$  и  $T_L$  целиком определяет КПД термопары. Чем больше  $Z$ , тем меньше  $\Lambda$ , т.е. тем меньше необратимых потерь в термопаре и, следовательно, тем больше  $\eta$ .

Оценим значение  $Z$  для типичных металлов и для типичных полупроводников. Будем исходить из следующего выражения

$$Z = \frac{\alpha^2}{\rho\kappa},$$

которое дает тот же порядок величины  $Z$ , что и (53.16), но более удобно для оценки.

### Металлы

$$\begin{aligned}\rho &= 3 \cdot 10^{-6} \text{ Ом} \cdot \text{см} \\ \kappa &\approx 4 \frac{\text{Вт}}{\text{см} \cdot \text{К}} \\ \alpha &\approx 20 \frac{\text{мкВ}}{\text{К}} \\ Z &= 3.3 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}\end{aligned}\quad (53.22)$$

## Полупроводники

$$\begin{aligned}\rho &= 2 \cdot 10^{-6} \text{ Ом} \cdot \text{см} \\ \kappa &\approx 4 \cdot 10^{-2} \frac{\text{Вт}}{\text{см} \cdot \text{К}} \\ \alpha &\approx 300 \text{ мкВ/К} \\ Z &= 1.1 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}\end{aligned}\tag{53.23}$$

Термоэлектрическая добротность полупроводников на два порядка выше добротности металлов. Это обстоятельство вместе с малостью термоЭДС металлов объясняет причину отсутствия применения хороших металлов в качестве термоэлектрических материалов. Интересно отметить, что  $Z$  металлов мало в основном благодаря малости  $\alpha$ . Это следует из того, что произведение  $\rho\kappa$  для металлов и полупроводников одного и того же порядка. Так, в вышеприведенных примерах

$$(\rho\kappa)_{\text{мет}} = 1.2 \cdot 10^{-5}, \quad (\rho\kappa)_{\text{полупров}} = 8 \cdot 10^{-5}.$$

Исходя из характерных значений  $Z$  металлов и полупроводников (53.22) и (53.23), оценим КПД тех и других. Положим  $T_0 = 300 \text{ К}$ ,  $T_L = 100 \text{ К}$ . Тогда для металлов

$$\begin{aligned}\eta_k &= \frac{T_0 - T_L}{T_0} = \frac{200}{300} = \frac{2}{3} \approx 66\%, \\ \bar{T} &= \frac{T_0 + T_L}{2} = 200 \text{ К}, \\ M &= \sqrt{1 + Z\bar{T}} = \sqrt{1 + 3.3 \cdot 10^{-5} \cdot 200} \approx 1, \\ \Lambda &= \frac{2}{ZT_0}(1 + M) = \frac{4}{3.3 \cdot 10^{-5} \cdot 300} \approx 4 \cdot 10^{-2},\end{aligned}$$

поправка на необратимость

$$\frac{1}{1 + \Lambda} = \frac{1}{13} = 0.071, \quad \eta = 66\% \cdot 0.071 = 4.7\%.$$

Лучшие полупроводниковые материалы имеют  $Z = 3.5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ . Подсчитаем  $\eta$  для такого  $Z$  при прежних температурах

$$M = \sqrt{1 + ZT} = \sqrt{1 + 3.5 \cdot 10^{-3} \cdot 200} = 1.3,$$

$$\Lambda = \frac{4,6}{3.5 \cdot 10^{-3} \cdot 300} = 4.6.$$

Поправка на необратимость

$$\frac{1}{1 + \Lambda} = \frac{1}{5.6}, \quad \eta = 66\% \cdot \frac{1}{5.6} \approx 11\%. \quad (53.26)$$

Практически работающие сейчас термоэлектрические генераторы имеют КПД  $0 \div 10\%$ .

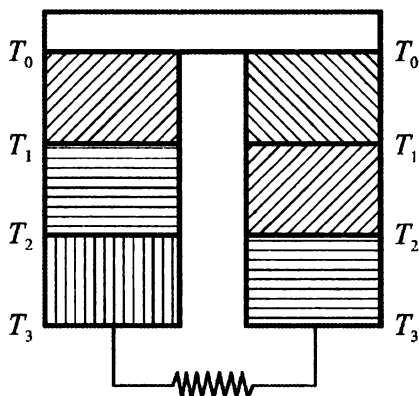


Рис. 73.

На коэффициент полезного действия влияют, кроме того, конструктивные особенности генератора. Если ветви термопары сделать в виде каскада, как показано на рис. 73 (каскадный генератор), то КПД при этом может возрасти. Для этого необходимо, чтобы рабочее вещество каждого каскада находилось в том интервале температур, на который приходится максимум  $Z$  данного вещества. Зависимость  $Z$  от температуры следует из формулы (53.21), так

как  $\rho$ ,  $\kappa$ ,  $\alpha$ , вообще говоря, зависит от  $T$ . Для наглядности приведем примерные графики зависимости  $Z(T)$  трех типичных веществ (1, 2, 3) (рис.74) и графики, иллюстрирующие эффект каскадирования (рис.75).

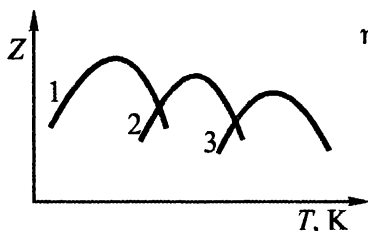


Рис. 74.



Рис. 75.

В заключение этого параграфа выведем другую формулу для КПД генератора, построенного на термопаре. Исходя из формулы (53.20), преобразуем ее, умножив числитель и знаменатель на  $M - 1$  и используя (53.18):

$$\begin{aligned} \eta &= \eta_k \frac{1}{1 + \frac{2(M+1)}{ZT_0}} = \frac{M-1}{M-1 + \frac{2(M^2-1)}{ZT_0}} = \\ &= \eta_k \frac{M-1}{M-1 + \frac{2T}{T_0}} = \eta_k \frac{M-1}{M-1 + \frac{T_0 + T_L}{T_0}} = \eta_k \frac{M-1}{M + \frac{T_L}{T_0}}. \end{aligned} \quad (53.27)$$

Введем обозначение

$$t = \frac{T_L}{T_0}.$$

Тогда формула для КПД, которая обычно встречается в литературе, имеет вид

$$\eta = \eta_k \frac{M-1}{M+t}. \quad (53.28)$$

В тех случаях, когда  $Z\bar{T} \ll 1$ , имеем следующее выражение для  $\eta$ , используя приближение  $M \simeq \left(1 + \frac{1}{2}Z\bar{T}\right)$

$$\eta = \eta_k \frac{\frac{1}{2}Z\bar{T}}{1+t} = \eta_k \frac{\frac{1}{2}Z\bar{T}}{1+\frac{T_L}{T_0}} = \eta_k \frac{ZT_0}{4}. \quad (53.29)$$

#### 54. Анизотропный термоэлектрический генератор

Для получения КПД анизотропного термоэлектрического генератора (рис.76) используем общую формулу

$$\eta = \eta_k \frac{1}{1+\Lambda}, \quad \Lambda = \frac{BT_L}{A}.$$

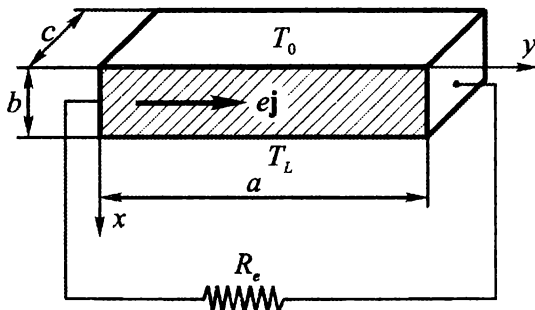


Рис. 76.

Если вырезать пластину под углом в  $45^\circ$  к кристаллографической оси, то тензор  $\hat{\rho}$  имеет вид

$$\hat{\rho} = \begin{pmatrix} \frac{\rho_{\parallel} + \rho_{\perp}}{2} & \frac{\rho_{\parallel} - \rho_{\perp}}{2} & 0 \\ \frac{\rho_{\parallel} - \rho_{\perp}}{2} & \frac{\rho_{\parallel} + \rho_{\perp}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \rho_{\perp} \end{pmatrix}. \quad (54.1)$$

Аналогичный вид имеют тензора  $\hat{\alpha}$  и  $\hat{\kappa}$ . Для нахождения  $B$  необходимо найти распределение температуры в анизотропном термоэлементе. Для этого необходимо решить уравнение (42.11). Найдем решение при следующих приближениях:  $\alpha(T) = \text{const}$ ,  $\kappa(T) = \text{const}$ , распределение температуры – одномерное, т.е. изотермы на рис.76 – горизонтали. Тогда уравнение (42.11) примет вид

$$\kappa \frac{d^2 T}{dx^2} + \rho e^2 j^2 = 0,$$

$$\kappa = \kappa_{11} = \frac{1}{2}(\kappa_{\parallel} + \kappa_{\perp}),$$

$$\rho = \rho_{22} = \frac{1}{2}(\rho_{\parallel} + \rho_{\perp}),$$

граничные условия задачи:

$$T(0) = T_0, \quad T(b) = T_L.$$

Уравнение (54.2) и граничные условия (54.3) аналогичны уравнению (43.1) и граничным условиям (43.3), поэтому, учитывая (43.3) и (43.9), можем записать

$$\left. \frac{dT}{dx} \right|_{x=0} = -\frac{\Delta T}{b} + e^2 \rho j^2 \frac{b}{2\kappa}, \quad (54.4)$$

$$\left. \frac{dT}{dx} \right|_{x=b} = -\frac{\Delta T}{b} - e^2 \rho j^2 \frac{b}{2\kappa}. \quad (54.5)$$

Определим теперь  $B$  по формуле (52.14).

$$\begin{aligned} B &= s\kappa \left( \left. \frac{1}{T_0} \frac{dT}{dx} \right|_{x=0} - \frac{1}{T_L} \left. \frac{dT}{dx} \right|_{x=b} \right) = \\ &= s\kappa \left[ \frac{1}{T_0} \left( -\frac{\Delta T}{b} + e^2 \rho j^2 \frac{b}{2\kappa} \right) - \frac{1}{T_L} \left( -\frac{\Delta T}{b} - e^2 \rho j^2 \frac{b}{2\kappa} \right) \right]. \end{aligned}$$

Учитывая, что  $s = ac$ ,  $ej = I/bc$ , получим

$$B = \frac{ac\Delta T}{b} \left( \frac{1}{T_L} - \frac{1}{T_0} \right) + ace^2 \rho j^2 b \frac{1}{2} (T_0 + T_L) =$$

$$= \frac{ack(\Delta T^2)}{bT_0T_L} + \frac{ace^2 \rho j^2 b \bar{T}}{T_0T_L} = \frac{ack(\Delta T^2)}{bT_0T_L} + \frac{a\rho I^2 \bar{T}}{bcT_0T_L}. \quad (54.6)$$

Так как внутреннее сопротивление равно  $R_i = \rho \frac{a}{bc}$ , то

$$B = \frac{ack(\Delta T)^2}{bT_0T_L} + \frac{I^2 R_i \bar{T}}{T_0T_L}.$$

Найдем выражение для внешней работы  $A$ .

$$A = I^2 R_e, \quad I = \frac{\varepsilon_T}{R_i + R_e} = \frac{\alpha_{12} a \Delta T}{b(R_i + R_e)},$$

$\varepsilon_T$  — ЭДС анизотропного термоэлемента. Следовательно,

$$A = \frac{\alpha_{12}^2 (\Delta T)^2 a^2 R_e}{b^2 (R_i + R_e)^2}. \quad (54.8)$$

Находим теперь  $\Lambda$

$$\Lambda = \frac{BT_L}{A} = \frac{bck(R_i + R_e)^2}{aT_0\alpha_{12}^2 R_e} + \frac{\bar{T}R_i}{T_0R_e} = \frac{bck(1+m)^2}{aT_0\alpha_{12}^2 m} R_i +$$

$$+ \frac{\bar{T}}{mT_0} = \frac{\kappa\rho}{\alpha_{12}^2 T_0} \frac{(1+m)^2}{m} + \frac{\bar{T}}{mT_0}, \quad (54.9)$$

где  $m = R_e / R_i$ .

Введем в рассмотрение термоэлектрическую добротность анизотропного термогенератора

$$Z_a = \frac{\alpha_{12}^2}{\kappa\rho} = \frac{(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})^2}{4\kappa\rho} = \frac{(\Delta\alpha)^2}{4\kappa\rho}, \quad (54.10)$$

тогда



$$\Lambda = \frac{1}{Z_a T_0} \frac{(1+m)^2}{m} + \frac{\bar{T}}{m T_0}. \quad (54.11)$$

Это выражение для  $\Lambda$  получилось совершенно аналогичным выражению (53.17). Можно поэтому сразу написать оптимальное значение  $m$  и соответствующее ему минимальное значение  $\Lambda$  аналогично (53.18) и (53.19)

$$M_a = \sqrt{1 + Z_a \bar{T}}, \quad (54.12)$$

$$\Lambda = \frac{2}{Z_a T_0 (1 + M_a)}. \quad (54.13)$$

Для КПД получается выражение аналогичное выражению КПД термопары

$$\eta = \eta_k \frac{1}{1 + \frac{2(1 + M_a)}{Z_a T_0}}. \quad (54.14)$$

Найдем, в заключение, численное значение  $Z_a$  для  $CdSb$

$$\rho = 10 \text{ Ом} \cdot \text{см}, \kappa = 1.6 \cdot 10^{-2} \frac{\text{Вт}}{\text{см} \cdot \text{К}}, \Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp} = 200 \frac{\text{мкВ}}{\text{К}},$$

$$Z_a = \frac{(\Delta\alpha)^2}{4\kappa\rho} = \frac{4 \cdot 10^4 \cdot 10^{-12}}{4 \cdot 10 \cdot 1.6 \cdot 10^{-2}} = 0.6 \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}.$$

## 55. Поперечный термомагнитный генератор

Процедура нахождения КПД термомагнитного генератора (рис.77) такая же, как и в предыдущих случаях. Прежде всего, необходимо знать распределение температуры в гиротропной пластинке, по которой протекает электрический ток  $e_j$ . Эта задача была уже решена в п.45, поэтому можно сразу приступить к вычислению  $B$ .

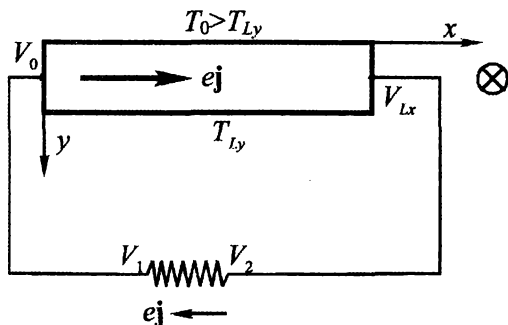


Рис. 77.

$$B = s\kappa \left[ \frac{1}{T_0} \frac{dT}{dy} \Big|_{y=0} - \frac{1}{T_{Ly}} \frac{dT}{dy} \Big|_{y=L_y} \right]. \quad (55.1)$$

(под  $L_x, L_y, L_z$  подразумеваются линейные размеры пластинки вдоль соответствующих осей).

Найдем градиенты температуры на основании формулы (45.12).

$$\frac{dT}{dy} \Big|_{y=0} = \frac{\Delta T}{L_y} - \frac{1}{2} a \Delta T + \frac{1}{2} b L_y, \quad (55.2)$$

$$\begin{aligned} \frac{dT}{dy} \Big|_{L_y=0} &= \frac{\Delta T}{L_y} - \frac{1}{2} a \Delta T + \frac{1}{2} b L_y + \\ &+ \left( \frac{a \Delta T}{L_y} - \frac{1}{2} a^2 \Delta T - b + \frac{1}{2} a b L_y \right) L_y \approx \frac{\Delta T}{L_y} + \frac{1}{2} a \Delta T - \frac{1}{2} b L_y, \end{aligned} \quad (55.3)$$

где  $\Delta T = T_{Ly} - T_0$ ,  $a = \frac{2Q_{\perp} Hej}{\kappa}$ ,  $b = \frac{e^2 \rho j^2}{\kappa}$ ,

(в (55.3) пренебрегаем двумя членами, содержащими  $a^2$  и  $ab$  из-за малости последних). Подставим (55.2) и (55.3) в (55.1)

$$\begin{aligned}
B &= s\kappa \left[ \frac{\Delta T}{T_0 L_y} - \frac{1}{2} a \frac{\Delta T}{T_0} + \frac{1}{2} b \frac{L_y}{T_0} - \frac{\Delta T}{T_{Ly} L_y} - \frac{1}{2} a \frac{\Delta T}{T_{Ly}} + \frac{1}{2} b \frac{L_y}{T_{Ly}} \right] = \\
&= s\kappa \left[ \frac{\Delta T}{L_y} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_{Ly}} \right) + \frac{1}{2} b L_y \left( \frac{1}{T_0} + \frac{1}{T_{Ly}} \right) + \right. \\
&\quad \left. - \frac{1}{2} a \Delta T \left( \frac{1}{T_0} + \frac{1}{T_{Ly}} \right) \right] = s\kappa \left[ \frac{(\Delta T)^2}{L_y T_0 T_{Ly}} + \frac{b L_y}{T_0 T_{Ly}} \bar{T} - \frac{a \Delta T}{T_0 T_{Ly}} \bar{T} \right], \quad (55.4)
\end{aligned}$$

где

$$\bar{T} = \frac{T_0 + T_{Ly}}{2}.$$

Подставим в (55.4) выражения для  $a$  из (45.3),  $b$  – из (45.4), а также  $s = L_x L_z$ ,  $ej = I / L_y L_z$ ,  $\rho = R_i L_y L_z / L_x$ , где  $R_i$  – внутреннее сопротивление генератора.

$$\begin{aligned}
B &= L_x L_z \left[ \frac{(\Delta T)^2 \kappa}{T_0 T_{Ly} L_y} + \frac{\rho e^2 j^2 L_y \bar{T}}{T_0 T_{Ly}} - \frac{2 Q H e j \Delta T}{T_0 T_{Ly}} \bar{T} \right] = \\
&= \frac{L_x L_z}{T_0 T_{Ly}} \left[ \frac{(\Delta T)^2 \kappa}{L_y} + \frac{I^2 R_i \bar{T}}{L_x L_z} - \frac{2 Q H I \Delta T}{L_y L_z} \bar{T} \right]. \quad (55.5)
\end{aligned}$$

Сравнение выражений (55.5) и (54.7) указывает на то, что магнитное поле вносит вклад в необратимые процессы, т.е. в скорость возникновения энтропии  $\nu$ . Этот вклад определяется третьим членом в (55.5).

Определим теперь внешнюю работу  $A$

$$A = I^2 R_e, \quad (55.6)$$

где

$$I = \varepsilon / (R_i + R_e). \quad (55.7)$$

Электродвижущую силу можно положить равной разности потенциалов  $V_2 - V_1$  (рис.77) или, если падением на-

пряжения в подводящих проводах можно пренебречь, разности потенциалов  $V_{L_x} - V_0$ , т.е.

$$\varepsilon = V_{L_x} - V_0. \quad (55.8)$$

Напряженность электрического поля внутри термомагнитного генератора определяется выражением

$$E_x = \alpha_{xy}^a \frac{dT}{dy},$$

причем,  $\alpha_{xy}^a = -Q_{\perp} H$ .

Если положить  $\frac{dT}{dy} = \frac{\Delta T}{L_y}$ , то  $E_x = \frac{Q_{\perp} H \Delta T}{L_y}$ . С другой стороны,  $E_x = -\frac{dV}{dx}$ ,

значит, 
$$\frac{dV}{dx} = \frac{Q_{\perp} H \Delta T}{L_y}. \quad (55.9)$$

Проинтегрируем последнее равенство по длине пластинки

$$\int_0^{L_x} \frac{dV}{dx} dx = \int_0^{L_x} \frac{Q_{\perp} H \Delta T}{L_y} dx,$$

откуда получаем

$$V_{L_x} - V_0 = \frac{Q_{\perp} H \Delta T L_x}{L_y}. \quad (55.10)$$

Сравнивая (55.10) с (55.8), находим  $\varepsilon$

$$\varepsilon = \frac{Q_{\perp} H \Delta T L_x}{L_y}. \quad (55.11)$$

Электрический ток и работа получаются такими

$$I = \frac{Q_{\perp} H \Delta T L_x}{L_y (R_i + R_e)}, \quad (55.12)$$

$$A = \frac{Q_{\perp}^2 H^2 (\Delta T)^2 L_x^2 R_e}{L_y^2 (R_i + R_e)^2}, \quad (55.13)$$

или, введя обозначение  $m = \frac{R_e}{R_i}$ , (55.13) запишем в виде

$$A = \frac{Q_{\perp}^2 H^2 (\Delta T)^2 L_x^2 m}{L_y^2 R_i (1+m)^2}, \quad (55.14)$$

Для нахождения КПД генератора остается вычислить  $\Lambda$ . Используя (55.5), (55.6), (55.12), (55.13), получаем

$$\begin{aligned} \Lambda &= \frac{BT_{L_x}}{A} = \frac{L_x L_z}{T_0} \left[ \frac{\kappa R_i L_y (1+m)^2}{Q_{\perp}^2 H^2 L_x^2 m} + \right. \\ &+ \frac{\bar{T}}{L_x L_z m} - \frac{2Q_{\perp}^2 H^2 (\Delta T)^2 L_y^2 \bar{T} R_i (1+m)^2}{L_y^2 L_z (R_i + R_e) Q_{\perp}^2 H^2 (\Delta T)^2 L_x^2 m} \left. \right] = \\ &= \frac{1}{T_0} \left[ \frac{\kappa r (1+m)^2}{Q_{\perp}^2 H^2 m} + \frac{\bar{T}}{m} - \frac{2\bar{T}(1+m)}{m} \right]. \end{aligned} \quad (55.15)$$

Введем термоэлектрическую добротность  $Z_Q$  термомагнитного генератора

$$Z_Q = \frac{Q_{\perp}^2 H^2}{\kappa r}. \quad (55.16)$$

Тогда

$$\Lambda = \frac{1}{T_0} \left[ \frac{1}{Z_Q} \left( \frac{1}{m} + 2 + m \right) - \frac{\bar{T}}{m} - 2\bar{T} \right]. \quad (55.17)$$

Найдем оптимальное значение  $m = M_Q$ , при котором  $\Lambda$  становится минимальным

$$\frac{d\Lambda}{dm} = \frac{1}{T_0} \left[ \frac{1}{Z_Q} \left( 1 - \frac{1}{m^2} \right) + \frac{\bar{T}}{m^2} \right] = 0,$$

отсюда

$$M_Q = \sqrt{1 - Z_Q \bar{T}}. \quad (55.18)$$

Минимальное  $\Lambda$  получается таким

$$\begin{aligned} \Lambda &= \frac{1}{T_0} \left[ \frac{1}{Z_Q} \frac{(1 + M_Q)^2}{M_Q} - \frac{\bar{T}}{M_Q} - 2\bar{T} \right] = \\ &= \frac{1}{T_0 Z_Q M_Q} \left[ 1 + 2M_Q + M_Q^2 - \bar{T} Z_Q - 2\bar{T} M_Q Z_Q \right] = \\ &= \frac{1}{T_0 Z_Q M_Q} \left[ M_Q^2 + 2M_Q + M_Q^2 - 2\bar{T} Z_Q M_Q \right] = \\ &= \frac{2}{T_0 Z_Q} \left[ M_Q + 1 - \bar{T} Z_Q \right] = \frac{2M_Q (1 + M_Q)}{T_0 Z_Q}. \end{aligned} \quad (55.19)$$

Следовательно,

$$\eta = \eta_K \frac{1}{1 + \frac{2M_Q (1 + M_Q)}{T_0 Z_Q}}. \quad (55.20)$$

## 56. Продольный термомагнитный генератор

Как уже говорилось в п.51, продольный термомагнитный генератор – это термопара, помещенная в магнитное поле (рис.68). Мы не будем подробно останавливаться на этом генераторе, отметим лишь только, что его КПД имеет такую же формулу, как и КПД термопары

$$\eta = \eta_K \frac{1}{1 + \frac{2(1 + M)}{ZT_0}}, \quad (56.1)$$

$$M = \sqrt{1 + Z\bar{T}}. \quad (56.2)$$

Отличие в КПД продольного от поперечного термомагнитного генератора очевидно из нижеприведенного графика

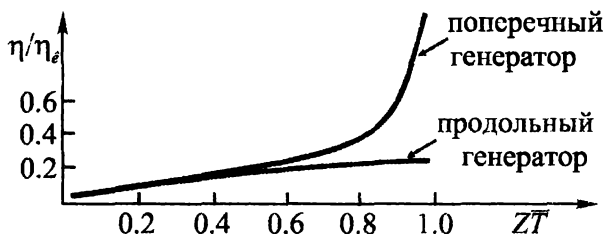


Рис. 78.

В поперечном генераторе всегда  $Z_Q \bar{T} < 1$ , что следует из (55.18), а в продольном  $Z\bar{T}$  может быть и больше единицы, что следует из (56.2). Это различие в поведении  $Z\bar{T}$  сказывается на поведении  $\eta$ . В поперечном генераторе  $\Lambda \rightarrow 0$  при  $Z_Q \bar{T} \rightarrow 1$  и, следовательно  $\eta \rightarrow \eta_k$ , а в продольном  $\Lambda$  уменьшается очень медленно с возрастанием  $Z\bar{T}$ .

## 57. Понятие о холодопроизводительности и холодильном коэффициенте

До сих пор мы рассматривали термоэлектрические и термомагнитные устройства, в режиме генераторов термоЭДС. Перейдем к рассмотрению холодильных устройств. Как охлаждать с помощью термоэлектрических и термомагнитных явлений? Схематически это сводится к следующему: через некоторое устройство (рис. 79), которое назовем холодильником, пропускается электрический ток, и при этом забирается тепло  $Q_0$  и отдается тепло  $Q_L$  термостату с температурой  $T_L$ , причем  $T_0 < T_L$ . Основным требованием, предъявляемым к генератору, является способ-

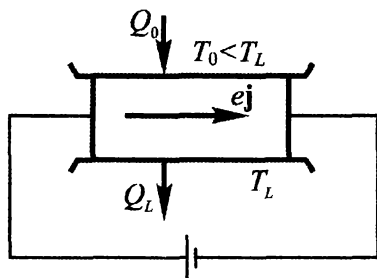


Рис. 79.

ность производить работу  $A$ . В холодильниках основным требованием является способность охлаждать (понижать температуру) некоторое тело путем отвода от него тепла  $Q_0$ . Отводимое тепло  $Q_0$  называется холодопроизводительностью холодильника.

Полезно сопоставить основные понятия, которыми пользуются при описании работы генераторов термоЭДС и холодильников.

Генераторы термоЭДС ( $Q_0 > Q_L$ )	Холодильники ( $Q_0 < Q_L$ )
<p>1. <math>A</math> – работа, которую производит ток <math>I</math>, вырабатываемый во внешней цепи <math>R_e</math>.</p> <p><math>A = I^2 R_e</math></p>	<p>1. <math>A</math> – работа, которую производит ток <math>I</math>, вырабатываемый внешним источником тока внутри холодильника</p> <p><math display="block">A = I^2 R_i + \varepsilon I, \quad (57.1)</math></p> <p>где <math>R_i</math> – внутреннее сопротивление холодильника, <math>\varepsilon</math> – термоЭДС устройства, на основе которого работает холодильник. Второй член в (57.1) – работа электрического поля против термоэлектрического поля. Как объяснялось в п.51, в холодильнике направление тока выбирается так, чтобы эта работа была положительной. Именно за счет этого и получается охлаждение.</p>



<p>2. I-ый закон термодинамики</p> $Q_0 = Q_L + A$	<p>2. I-ый закон термодинамики</p> $Q_L = Q_0 + A, \quad (57.2)$ <p>т.е. тепло, отдаваемое в горячий термостат, равно теплу, отбираемому от холодного термостата, плюс работа внешнего источника тока.</p>
<p>3. КПД</p> $\eta = \frac{A}{Q_0}.$ <p><math>A</math> – работа генератора,  <math>Q_0</math> – затраченное тепло.</p>	<p>3. Холодильный коэффициент</p> $K = \frac{Q_0}{A},$ <p><math>Q_0</math> – отнятое тепло, <math>A</math> – затраченная внешним источником тока работа.</p> <p>Подобно тому, как эффективность генератора характеризует КПД, работа холодильника с точки зрения его эффективности характеризуется холодильным коэффициентом. Может показаться, что <math>K = 1/\eta</math>, но это неверно, ибо речь идет о разных работах, которые просто обозначены одним символом.</p>
<p>4. II-ой принцип термодинамики</p> $-\frac{Q_0}{T_0} + \frac{Q_L}{T_L} = B.$	<p>4. II-ой принцип термодинамики</p> $-\frac{Q_0}{T_0} + \frac{Q_L}{T_L} = B. \quad (57.4)$ <p>Вывод этой формулы в случае холодильника ничем не отличается от вывода, приведенного в п.52.</p>
<p>5. Необратимые потери <math>\Lambda</math>.</p>	<p>5. Необратимые потери <math>\bar{\Lambda}</math>.</p> <p>Получим формулу для <math>\bar{\Lambda}</math>.</p>

$$\Lambda = \frac{BT_L}{A}.$$

$$-\frac{Q_0}{T_0} + \frac{Q_0}{T_L} + \frac{A}{T_L} = B,$$

$$Q_0 \left( \frac{1}{T_L} - \frac{1}{T_0} \right) = \frac{BT_L - A}{T_L}.$$

Определим отсюда  $Q_0$  и подставим в (57.4)

$$Q_0 = \frac{T_0}{T_L - T_0} (A - BT_L),$$

$$K = \frac{T_0}{T_L - T_0} \left( 1 - \frac{BT_L}{A} \right). \quad (57.5)$$

Введем обозначения

$$K_K = \frac{T_0}{T_L - T_0} \quad (57.6)$$

холодильный коэффициент цикла Карно,

$$\Lambda = \frac{BT_L}{A}. \quad (57.7)$$

Тогда в этих обозначениях

$$K = K_K (1 - \Lambda). \quad (57.8)$$

$\bar{\Lambda}$ , очевидно, описывает необратимые процессы при работе холодильника. Как видим, холодильный коэффициент реального холодильника меньше холодильного коэффициента холодильника, работающего по циклу Карно между теми же температурами. Следует, однако, иметь в виду, что  $\bar{\Lambda} \neq \Lambda$ , т.к.  $A$  имеет разный смысл.

## 58. Анизотропный термоэлектрический холодильник

Найдем холодопроизводительность анизотропного термоэлектрического холодильника (рис.80) (распределение температуры – одномерное, граничные условия такие же, как в п.54).

$$Q_0 = s \left[ -\kappa \frac{dT}{dx} \Big|_{x=0} + \Pi_{12} ej \Big|_{x=0} \right]. \quad (58.1)$$

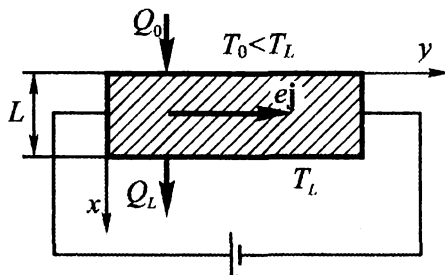


Рис. 80.

В п.54 было определено

$$\frac{dT}{dx} \Big|_{x=0} = \frac{\Delta T}{L} + \frac{1}{2} \rho e^2 j^2 \frac{L}{\kappa}, \quad (58.2)$$

где

$$\Delta T = T_L - T_0, \quad (58.3)$$

$$\Pi_{12} \Big|_{x=0} = T_0 \alpha_{21} = T_0 \frac{\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}}{2} = T_0 \frac{\Delta \alpha}{2}. \quad (58.4)$$

Подставляя (58.2), (58.4) в (58.1), получим

$$Q_0 = s \left[ -\kappa \frac{\Delta T}{L} - \frac{1}{2} \rho e^2 j^2 L + T_0 \alpha_{21} ej \right]. \quad (58.5)$$

Поток тепла Джоуля и поток тепла Пельтье, которые присутствуют в  $Q_0$  (второй и третий члены в (58.5)), играют различную роль при больших и малых токах: при больших токах основную роль играет тепло Джоуля, при

малых — тепло Пельтье. Благодаря этому  $Q_0$  достигает максимума при определенной силе тока.

Найдем оптимальный ток

$$\frac{dQ_0}{dj} = s \left[ -\rho e^2 j^2 L + T_0 \alpha_{21} e \right] = 0,$$

отсюда

$$(ej)_{\text{opt}} = \frac{T_0 \alpha_{21}}{\rho L}. \quad (58.6)$$

При этом токе

$$\begin{aligned} Q_{0_{\text{max}}} &= s \left[ -\kappa \frac{\Delta T}{L} - \frac{1}{2} \rho L \frac{T_0^2 \alpha_{21}^2}{\rho^2 L^2} + T_0 \alpha_{21} \frac{T_0 \alpha_{21}}{\rho L} \right] = \\ &= \frac{s\kappa}{L} \left[ \frac{1}{2} \frac{\alpha_{21}^2}{\rho \kappa} T_0^2 - \Delta T \right]. \end{aligned} \quad (58.7)$$

Так как

$$\frac{\alpha_{21}^2}{\rho \kappa} = \frac{(\Delta \alpha)^2}{4\kappa\rho} = Z_a,$$

то

$$Q_{0_{\text{max}}} = \frac{s\kappa}{L} \left[ \frac{1}{2} Z_a T_0^2 - \Delta T \right]. \quad (58.8)$$

По своему определению  $Q_{0_{\text{max}}} > 0$ . Очевидно, что наименьшее возможное значение  $Q_{0_{\text{max}}} = 0$  будет иметь место при адиабатической изоляции холодильника от термостата  $T_0$ . При этом получаем максимальную разность температур между гранями холодильника

$$(\Delta T)_{\text{max}} = \frac{1}{2} Z_a T_0^2. \quad (58.9)$$

## 59. Поперечный термомагнитный холодильник

Холодопроизводительность термомагнитного холодильника определяется по формуле

$$Q_0 = s \left[ -\kappa \frac{dT}{dx} \Big|_{y=0} + \Pi_{12} ej \Big|_{y=0} \right]. \quad (59.1)$$

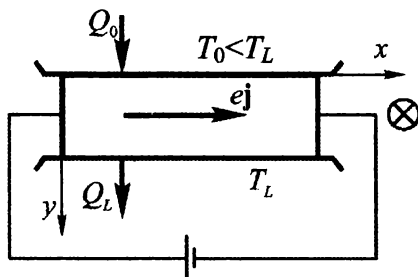


Рис. 81.

Выражение для  $Q_0$  было уже найдено в п.45 (см. формулу (45.16))

$$Q_0 = s \left[ -\kappa \frac{\Delta T}{L} + Q_{\perp} Hej T_L - \frac{1}{2} \rho e^2 j^2 L \right]. \quad (59.2)$$

Найдем оптимальный ток, чтобы при заданном  $T_L$   $Q_0$  было максимальным

$$\frac{dQ_0}{dj} = s \left[ Q_{\perp} He T_L - \rho e^2 j L \right] = 0,$$

отсюда

$$(ej)_{\text{opt}} = \frac{Q_{\perp} H T_L}{\rho L}. \quad (59.3)$$

Максимальная холодопроизводительность, следовательно, такова

$$Q_{0\max} = s \left[ -\kappa \frac{\Delta T}{L} + \frac{Q_{\perp}^2 H^2 T_L^2}{\rho L} - \frac{Q_{\perp}^2 H^2 T_L^2}{2\rho L} \right] =$$

$$= \frac{s\kappa}{L} \left[ \frac{Q_{\perp}^2 H^2 T_L^2}{2\rho L} - \Delta T \right], \quad (59.4)$$

или, так как

$$\frac{Q_{\perp}^2 H^2}{\rho \kappa} = Z_Q,$$

$$Q_{0\max} = \frac{s\kappa}{L} \left[ \frac{1}{2} Z_Q T_0^2 - \Delta T \right]. \quad (59.5)$$

Для максимального охлаждения аналогично предыдущему случаю анизотропного холодильника получаем

$$(\Delta T)_{\max} = \frac{1}{2} Z_Q T_L^2, \quad (59.6)$$

что совпадает с результатом п.46.

Сравним (59.6) с (58.9). Если положить  $Z_Q = Z_a$ , то  $(\Delta T)_{\max}$  в поперечном термомагнитном холодильнике получается больше, чем в анизотропном. Физическая причина этого заключается в следующем. Как известно, в термомагнитном случае в отличие от термоэлектрического в  $Q_0$  входит также поток тепла Томсона, что приводит к дополнительному отводу тепла и, следовательно, к дополнительному снижению температуры. Действительно, как показано в (45.15) и (45.16),

$$Q_{\perp} HejT_L = Q_{\perp} Hej\Delta T + \Pi_{21}(T_0)ej.$$

С другой стороны, можно написать

$$Q_{\perp} HejT_L = \Pi_{21}(T_L, H)ej = T_L \alpha_{12}ej.$$

Тогда (59.2) можно переписать в таком виде

$$Q_0 = s \left[ -\kappa \frac{\Delta T}{L} - \frac{1}{2} \rho e^2 j^2 L + T_L \alpha_{21} e j \right]. \quad (59.7)$$

Это выражение отличается от (58.5) тем, что вместо  $T_0$ , в последнем члене стоит  $T_L$ . Отсюда и происходит другое выражение для максимальной разности температур.

В п.50 было показано, из термодинамических соображений, что  $Z_Q T \leq 1$ . Это неравенство должно быть справедливо при всякой температуре, в частности, при  $T = T_L$ . Предположим, что имеется материал с  $Z_Q T = 1$  (хотя обычно эта величина намного меньше единицы). Это самый лучший из возможных материалов. Тогда из (59.6) следует, что

$$(\Delta T)_{\max} = \frac{1}{2} T_L. \quad (59.8)$$

Очевидно, это – максимально возможное снижение температуры от  $T_L$ . Если  $T_L = 77$  К, то в этом идеальном случае  $(\Delta T)_{\max} = 38.5$  К. Следует, однако, обратить внимание на то, что формула (59.6) получена для образца прямоугольного сечения, поэтому  $\frac{1}{2} T_L$  не является абсолютным пределом для снижения температуры. Как будет показано в следующем параграфе, можно указать теоретические основания для выбора такого профиля пластинки, который позволит получить гораздо большее снижение температуры.

## 60. Фактор формы

В п.53 уже было сказано, что КПД термоэлектрического генератора можно увеличить путем каскадирования, выбирая для каждого каскада, работающего в данном интервале температур, материал с наилучшим  $Z$  в данном ин-

тервале. Кроме такого способа каскадирования, имеется другой способ, основанный на подборе для каждого каскада оптимальных размеров. Особенно удобно воспользоваться каскадированием в поперечных приборах, потому что в этом случае между каскадами нет контактных сопротивлений, и все дело сводится к надлежащему выбору профиля поперечного сечения пластинки. Поясним это на примере поперечного холодильника. Предположим, что пластинка имеет форму прямоугольного параллелепипеда с размерами  $L_x, L_y, L_z$  (рис.82).

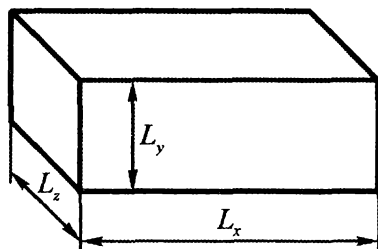


Рис. 82.

Профилем поперечного сечения такой пластинки будет прямоугольник (рис. 83а).

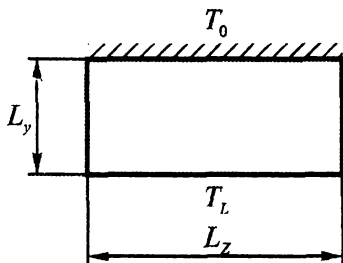


Рис. 83а.

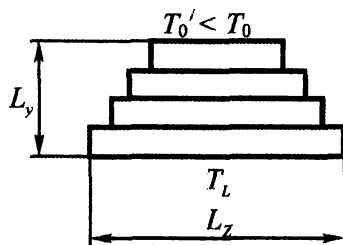


Рис. 83б.

Рассмотрим теперь многокаскадный холодильник, состоящий из ряда пластинок прямоугольного поперечного сечения, но таких, что каждая следующая пластинка будет несколько шире (больше  $L_z$ ) предыдущей, так что общая



высота будет по-прежнему  $L_y$  (рис.83б). Если высокотемпературные термостаты  $T_L$  одинаковы, то во втором случае получится более высокое охлаждение, чем в первом,  $T'_0 < T_0$ . Физически это объясняется тем, что при таком способе каскадирования большее количество тепла отсасывается от верхней грани. Чем

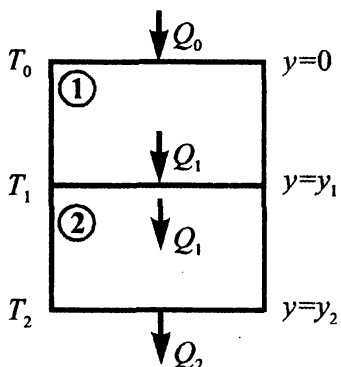


Рис. 85.

меньше будет высота каждого каскада, т.е. чем тоньше будет каждая пластинка, тем более эффективно будет снижение температуры. В пределе мы получим пластинку, поперечное сечение которой будет иметь примерно следующий вид, изображенный на рис. 84. Ниже будет показано, что наиболее оптимальный случай получится, когда граничные

кривые имеют форму экспонент с определенным образом выбранным параметром.

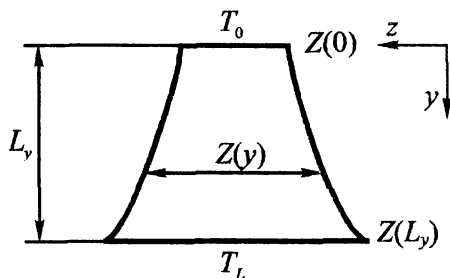


Рис. 84.

Выбор профиля пластинки основывается на так называемой теореме о каскадах, которую мы сейчас сформулируем в простейшем виде и докажем. Предположим, мы имеем охлаждающее устройство, состоящее из двух каскадов. Детали устройства сейчас нам неважны. Общая схема

изображена на рис.85. Это охлаждающее устройство в целом работает между температурами  $T_0$  и  $T_2$ . Вопрос заключается в следующем: где, при какой температуре  $T_1$  следует выбрать границу каскада, чтобы холодильный коэффициент устройства в целом был бы максимальным? Как мы докажем, нужно выбирать границу так, чтобы холодильные коэффициенты каждого каскада были одинаковы.

Согласно определению холодильного коэффициента (57.3)

$$K = \frac{Q_0}{A} = \frac{Q_0}{Q_2 - Q_0} = \frac{1}{\eta_K} \Gamma, \quad (60.1)$$

где

$$\Gamma = 1 - \bar{\Lambda}, \quad (60.2)$$

$$\eta_K = \frac{T_2 - T_0}{T_2} - \quad (60.3)$$

– КПД цикла Карно.

Дальше будем предполагать, что  $\Gamma$  – одинаково для обоих каскадов. На основании этого для каждого каскада можно написать холодильные коэффициенты в следующем виде

$$K^{(1)} = \frac{Q_0}{Q_1 - Q_0} = \frac{1}{\eta_K^{(1)}} \Gamma, \quad \eta_K^{(1)} = \frac{T_1 - T_0}{T_0}, \quad (60.4)$$

$$K^{(2)} = \frac{Q_1}{Q_2 - Q_1} = \frac{1}{\eta_K^{(2)}} \Gamma, \quad \eta_K^{(2)} = \frac{T_2 - T_1}{T_1}. \quad (60.5)$$

Холодильный коэффициент  $K$  устройства в целом по определению

$$K = \frac{Q_0}{Q_2 - Q_0}. \quad (60.6)$$

Пользуясь (60.4) и (60.5), можно написать

$$K = \frac{\Gamma^2}{\eta_K^{(1)}\eta_K^{(2)} + \Gamma(\eta_K^{(1)} + \eta_K^{(2)})}. \quad (60.7)$$

Нам нужно найти максимум этой величины при условии  $T_0 - T_2 = \text{const}$  (заданная разность температур). Согласно (60.4) и (60.5) можно написать

$$T_0 - T_2 = T_0 \left( \frac{1}{1 - \eta_K^{(1)} - \eta_K^{(2)} + \eta_K^{(1)}\eta_K^{(2)}} - 1 \right). \quad (60.8)$$

Таким образом, условие  $T_0 - T_2 = \text{const}$  сводится к условию

$$\eta_K^{(1)} - \eta_K^{(2)} + \eta_K^{(1)}\eta_K^{(2)} = \text{const}. \quad (60.9)$$

Воспользуемся методом неопределенных множителей Лагранжа и введем величину

$$\begin{aligned} K^* &= K + \lambda(\eta_K^{(1)} + \eta_K^{(2)} - \eta_K^{(1)}\eta_K^{(2)}) = \\ &= \frac{\Gamma^2}{\eta_K^{(1)}\eta_K^{(2)} + \Gamma(\eta_K^{(1)} + \eta_K^{(2)})} + \lambda(\eta_K^{(1)} + \eta_K^{(2)} - \eta_K^{(1)}\eta_K^{(2)}). \end{aligned} \quad (60.10)$$

Тогда вместо того, чтобы искать условный максимум  $K$ , можно искать безусловный максимум  $K^*$ , т.е.

$$\frac{\partial K^*}{\partial \eta_K^{(1)}} = 0, \quad \frac{\partial K^*}{\partial \eta_K^{(2)}} = 0. \quad (60.11)$$

Из этих уравнений легко получается, что

$$\eta_K^{(1)} = \eta_K^{(2)}, \quad (60.12)$$

а, следовательно,

$$K^{(1)} = K^{(2)}. \quad (60.13)$$

Перепишем еще (60.12) в таком виде

$$\frac{T_1 - T_0}{T_1} = \frac{T_2 - T_1}{T_2},$$

что можно записать еще следующим образом  $\frac{\Delta T}{T} = \text{const}$ , причем это нужно понимать так, что  $\frac{\Delta T}{T}$  постоянно вдоль холодильного устройства.

Будем рассматривать профильный холодильник (рис.84) как предел многокаскадного холодильника (рис.86).

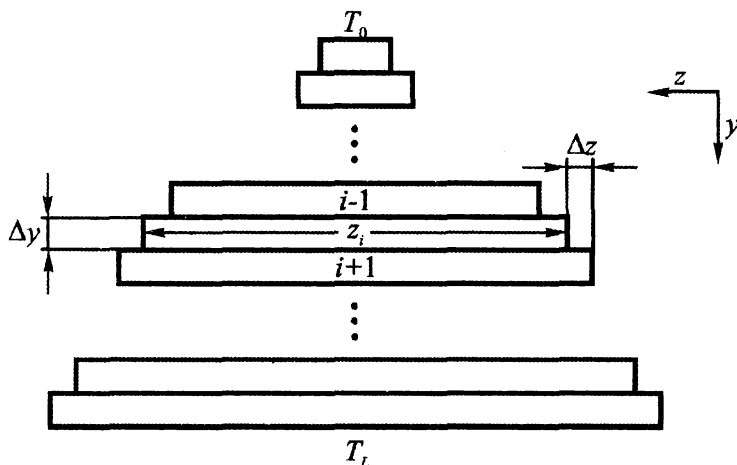


Рис. 86.

Холодильный коэффициент  $i$ -ого каскада по определению равен

$$K^{(i)} = \frac{Q_i}{A_i}, \quad (60.15)$$

где  $Q_i$  – тепло, которое  $i$ -тый каскад получает от  $(i-1)$ -ого каскада,  $A_i$  – работа электрического тока внутри  $i$ -ого каскада. Так как устройство в целом остается в стационарном состоянии, то по закону сохранения энергии тепло, получаемое  $(i+1)$ -ым каскадом

$$Q_{i+1} = Q_i + A_i, \quad (60.16)$$

так что холодильный коэффициент  $(i+1)$ -ого каскада

$$K^{(i+1)} = \frac{Q_{i+1}}{A_{i+1}} = \frac{Q_i + A_i}{A_{i+1}}. \quad (60.17)$$

Согласно доказанной выше теореме о равенстве холодильных коэффициентов, на основании (60.15) и (60.17) можно написать

$$\frac{A_i}{Q_i} = \frac{A_{i+1}}{Q_i + A_i}. \quad (60.18)$$

Что касается работы, которую ток производит внутри каскада, то для любого  $n$ -ого каскада можно написать

$$A_n = ejZ_n \Delta y \Delta V, \quad (60.19)$$

поскольку  $Z_n \Delta y$  – площадь, перпендикулярная току,  $ejZ_n \Delta y$  – сила тока, протекающего через данный каскад,  $\Delta V$  – общая для всех каскадов разность потенциалов.

Таким образом,

$$A_i = ejZ_i \Delta y \Delta V,$$

$$A_{i+1} = ejZ_{i+1} \Delta y \Delta V.$$

Подставляя эти выражения в (60.18) и, пользуясь определением холодильного коэффициента, получим

$$\frac{Z_{i+1}}{1 + \frac{1}{K^{(i)}}} = Z_i,$$

или

$$Z_{i+1} - Z_i = \frac{Z_i}{K^{(i)}}. \quad (60.20)$$

Переходя к предельному случаю бесконечно тонких пластин, можно написать

$$dZ = \frac{Z}{K}, \quad (60.21)$$

с другой стороны, по определению

$$K = \frac{T}{dT} \Gamma. \quad (60.22)$$

Комбинируя (60.21) и (60.22), получаем

$$\frac{dZ}{Z} = \frac{1}{\Gamma} \frac{dT}{T}, \quad (60.23)$$

откуда, интегрируя, получаем

$$\frac{T}{T_L} = \left( \frac{Z(0)}{Z(L_y)} \right)^\Gamma. \quad (60.24)$$

Так как  $\Gamma > 0$  и  $Z(0)/Z(L_y)$  может быть сделано сколь угодно малым,  $T_0$  можно сделать сколь угодно малым по сравнению с  $T_L$ . Покажем теперь, что пластинка должна быть вырезана по экспоненте. Так как  $dT/T$ , согласно (60.14), постоянно вдоль холодильного устройства и  $dZ/Z$  пропорционально толщине каждого каскада, можем написать  $dZ/Z = c dy$ , где  $c$  – коэффициент пропорциональности. Отсюда

$$\frac{Z(y)}{Z(0)} = \exp(cy). \quad (60.25)$$

Подставляя  $y = l_y$ , получим  $\frac{Z(L_y)}{Z(0)} = \exp(cL_y)$ , откуда находим

$$c = \frac{1}{L_y} \ln \frac{Z(L_y)}{Z(0)}. \quad (60.26)$$

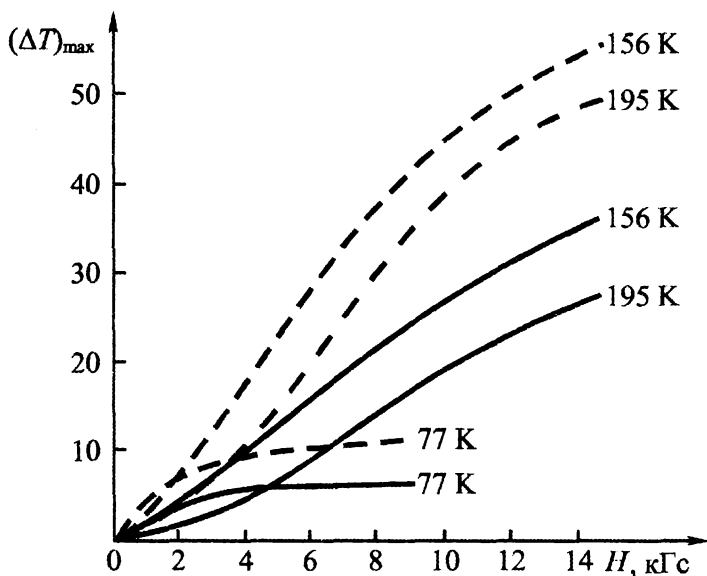


Рис. 87а.

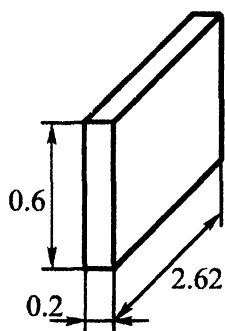


Рис. 87б.

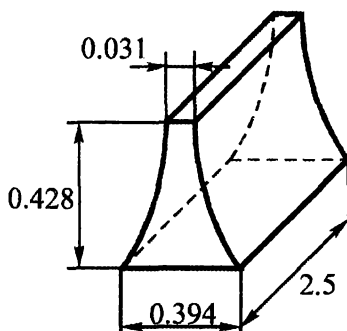


Рис. 87в.

Таким образом, параметр экспоненты зависит от выбранного отношения  $Z(L_y)/Z(0)$ . Рассмотрим теперь некоторые экспериментальные данные, приведенные на рис. 87а. Температуры, указанные у кривых, — это  $T_L$ . Сплошные кривые получены на холодильнике с прямоугольным сечением (рис.87б), а пунктирные кривые — для холодиль-

ника с профильным сечением (рис.87в), причем  $Z(L_y)/Z(0)=12.7$ . На рис.87а ясно видно, что для профильного холодильника снижение температуры гораздо больше.

## 61. Охлаждение термопарами (эффект Пельтье)

Расчет холодопроизводительности холодильника, построенного на термопаре (рис.88), несколько громоздок. Между тем, принцип расчета такой же, как для анизотропного и поперечного холодильников. Поэтому мы здесь приведем готовую формулу для  $Q_0$

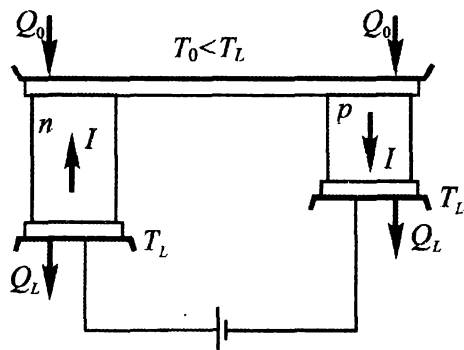


Рис. 88.

$$Q_0 = -(\kappa_p \Phi_p + \kappa_n \Phi_n) \Delta T - \frac{1}{2} I^2 R_i + \alpha T_0 I, \quad (61.1)$$

где  $\Delta T = T_L - T_0$ ,  $\alpha = \alpha_p - \alpha_n$ ,  $R_i$  – внутреннее сопротивление термопары,  $I$  – сила тока. Первый член в (61.1) обусловлен теплопроводностью, второй член – тепло Джоуля, третий – тепло Пельтье. Найдём оптимальный ток, при котором  $Q_0 = Q_{0\max}$

$$\frac{dQ_0}{dI} = -IR_i + \alpha T_0 = 0,$$



отсюда

$$I_{\text{opt}} = \frac{\alpha T_0}{R_i}. \quad (61.2)$$

Выражение для  $Q_{0\text{max}}$  при  $I_{\text{opt}}$  получается таким

$$\begin{aligned} Q_{0\text{max}} &= -(\kappa_p \Phi_p + \kappa_n \Phi_n) \Delta T + \frac{\alpha^2 T_0^2}{2R_i} = \\ &= \frac{\alpha^2 T_0^2}{2R_i} \left[ 1 - \frac{2(\kappa_p \Phi_p + \kappa_n \Phi_n) \Delta T R_i}{\alpha^2 T_0^2} \right]. \end{aligned} \quad (61.3)$$

Дальнейшая максимизация холодопроизводительности возможна по величине  $R_i (\kappa_p \Phi_p + \kappa_n \Phi_n)$ . Оптимальное значение этой величины, как показано в п.53

$$\begin{aligned} y &= R_i (\kappa_p \Phi_p + \kappa_n \Phi_n), \\ y_{\min} &= \left( \sqrt{\rho_p \kappa_p} + \sqrt{\rho_n \kappa_n} \right)^2. \end{aligned} \quad (61.4)$$

Подставим (61.4) в (61.3)

$$Q_{0\text{max}} = \frac{\alpha^2 T_0^2}{2R_i} \left[ 1 - \frac{2\Delta T \left( \sqrt{\rho_p \kappa_p} + \sqrt{\rho_n \kappa_n} \right)^2}{\alpha^2 T_0^2} \right]. \quad (61.5)$$

Учитывая, что

$$\frac{\alpha^2}{\left( \sqrt{\rho_p \kappa_p} + \sqrt{\rho_n \kappa_n} \right)^2} = Z,$$

получаем окончательно выражение для  $Q_{0\text{max}}$

$$Q_{0\text{max}} = \frac{\alpha^2 T_0^2}{2R_i} \left( 1 - \frac{2\Delta T}{Z T_0^2} \right). \quad (61.6)$$

Максимальное охлаждение спая достигается при его адиабатической изоляции, при этом

$$(\Delta T)_{\max} = \frac{1}{2} Z T_0^2. \quad (61.7)$$

В заключение отметим, что все холодильники могут работать как в режиме максимальной холодопроизводительности, так и в режиме максимального холодильного коэффициента. Оба режима отличаются друг от друга оптимальными электрическими токами. В случае термпары максимальный холодильный коэффициент

$$K_{\max} = K_K \frac{M - \frac{T_L}{T_0}}{M + 1} \quad (61.8)$$

достигается при

$$I_{\text{opt}} = \frac{\alpha \Delta T}{R_i (M - 1)}, \quad (61.9)$$

$$M = \sqrt{1 + ZT}.$$

При режиме максимального холодильного коэффициента холодопроизводительность  $Q_{0k}$  будет, конечно, меньше  $Q_{0\max}$ . Холодильный коэффициент  $K_{Q_0}$  при режиме максимальной холодопроизводительности меньше  $K_{\max}$ . Ниже приведены характерные графики зависимости  $Q_0(T_L/T_0)$  и  $K(T_L/T_0)$ .

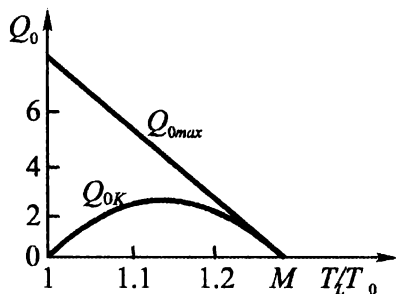


Рис. 89.

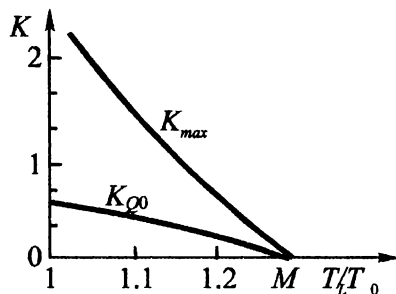


Рис. 90.

Ясно видно, что  $Q_{0\max}$  и  $K_{\max}$  остаются всегда больше соответственно  $Q_{0i}$  и  $K_{0i}$ . Максимальное значение  $(T_L/T_0)$  равно  $M$ . Действительно,  $(T_L/T_0)_{\max}$  соответствует  $(\Delta T)_{\max}$ , но это значит, что

$$(\Delta T)_{\max} = T_L - T_0 = \frac{1}{2} Z T_0^2, \quad (61.10)$$

отсюда

$$T_L^2 - T_0^2 = \frac{1}{2} (T_L + T_0) Z T_0^2,$$

$$\frac{T_L^2 - T_0^2}{T_0^2} = Z \overline{T},$$

$$\text{т.е.} \quad \left( \frac{T_L}{T_0} \right)_{\max} = M. \quad (61.11)$$

## 62. Основные идеи нестационарного метода охлаждения

Иногда бывает нужно получить в малых объемах кратковременное охлаждение, например, на секунду или какую-то долю секунды. Например, нужно сильно охладить микрокристаллик, служащий приемником излучения, в целях подавления шумов. В таких случаях бывает целесообразно воспользоваться так называемым нестационарным методом охлаждения термопарами.

Как известно, для того, чтобы получить охлаждение спая термопары, нужно пропускать ток через термопару в таком направлении, чтобы поток тепла Пельтье был направлен от спая к клеммам термопары (см. п.51). Однако результирующее охлаждение обусловлено не только отводом тепла от спая, но и притоком тепла по ветвям к спая вследствие теплопроводности от горячих концов термопа-

ры. Естественно, последний процесс несколько уменьшает охлаждение, но так происходит в стационарном режиме при постоянном токе.

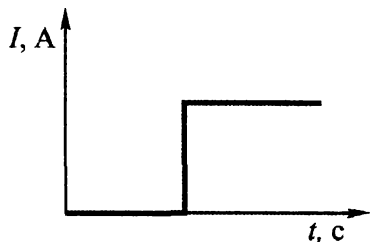


Рис. 91.

Рассмотрим случай мгновенного включения тока (рис.91). Нужно сказать, что в момент включения тока поток тепла Пельтье возникает сейчас же, потому что носители тока начинают двигаться от спая в тот же момент, когда

включается ток. Однако обратный поток, обусловленный теплопроводностью, возникает не сразу, потому что установление градиента температуры требует определенного времени и является инерционным процессом. Таким образом, удастся добиться при соответствующих условиях, что в первые моменты после включения охлаждение будет больше, чем в стационарном случае. «Отклик», т.е. зависимость  $(\Delta T)_{\max}$  от времени, будет иметь вид, изображенный на рис. 92. Таким образом, удастся получить на некоторое время охлаждение больше, чем в стационарном режиме. Иногда удастся увеличить снижение температуры путем подачи последовательных импульсов тока, однако в детали этого метода мы вдаваться не будем.

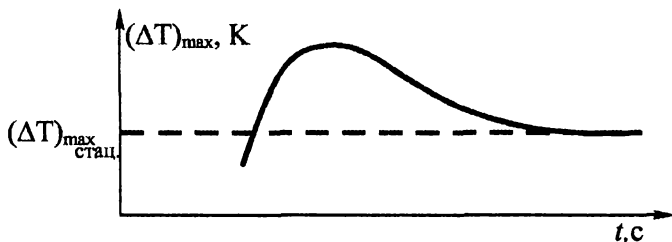


Рис. 92.

## **Заключение**

Это издание конспекта лекций профессора А.Г. Самойловича, посвященное 100-летию выдающегося ученого, подготовлено его учениками – доктором физико-математических наук, профессором Национального технического университета Украины “КПИ” А. Снарским; кандидатом физико-математических наук, ведущим научным сотрудником Института термoeлектричества НАН и МОН Украины Л. Вихор; кандидатом физико-математических наук, доцентом Черновицкого национального университета имени Юрия Федьковича Е. Охрем.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие .....	3
<b>Глава 1. Обобщенные законы электропроводности и теплопроводности</b>	
1. Интегральная и дифференциальная форма закона Ома. Связь между силой и плотностью электрического тока .....	7
2. Условия термодинамического равновесия. Понятие химического и электрохимического потенциалов .....	8
3. Общее выражение для компоненты плотности тока. Линейность, локальность .....	9
4. Обобщенные законы электропроводности и теплопроводности .....	12
5. Тензорный характер кинетических коэффициентов .....	13
6. Изотропные и анизотропные тела. Вид тензоров в простейших кристаллических системах .....	14
7. Преобразование компонент тензора при преобразовании системы координат .....	18
8. Тензор электропроводности, тензор электросопротивления и тензор термоЭДС .....	20
9. Два механизма возникновения электрического тока .....	22
10. Тензор теплопроводности и тензор Пельтье .....	24
11. Соотношения Онзагера .....	27
<b>Глава 2. Основные термоэлектрические явления</b>	
12. Явление Зеебека в замкнутых неоднородных цепях .....	29
13. Термоэлектродвижущая сила .....	29
14. Термопары .....	33
15. Сравнение термоэлектрических свойств металлов и полупроводников .....	34
16. Вихревой характер термоэлектрического поля в термоэлектрически анизотропных средах .....	38
17. Вихревые термоэлектрические токи .....	40
18. Поперечная термоЭДС. Анизотропный термоэлемент .....	44
19. Сравнение анизотропного термоэлемента с термопарой .....	47

20. Некоторые применения анизотропного термоэлемента .....	49
21. Краткая историческая справка .....	50
22. Механизмы возникновения анизотропии термоЭДС.....	51
23. Явление Пельтье .....	67
24. Поперечный эффект Пельтье в анизотропном случае .....	71
25. Явление Бриджмена .....	73
26. Термоэлемент Юсти и его сравнение с анизотропным термоэлементом .....	75
27. Понятие об изотермическом и адиабатическом сопротивлении .....	78
28. Явление Томсона. Первое соотношение Томсона .....	82

### **Глава 3. Гальванотерромагнитные явления**

29. Обобщенные законы электропроводности и теплопроводности при наличии магнитного поля.....	85
30. Соотношения Онзагера при наличии магнитного поля .....	87
31. Симметричные и антисимметричные части кинетических коэффициентов .....	87
32. Гиротропные среды .....	91
33. Гальваномагнитные эффекты в гиротропных средах .....	93
34. Терромагнитные эффекты в гиротропных средах .....	104
35. Различные соотношения между гальваномагнитными и терромагнитными коэффициентами .....	108
36. Гальваномагнитные явления в негиротропных средах при малых магнитных полях .....	110
37. Аналогия между гальванотерромагнитными явлениями в гиротропных средах и термоэлектрическими явлениями в анизотропных средах.....	116

### **Глава 4. Термодинамика необратимых процессов**

38. Основные результаты классической термодинамики .....	123
39. Основные идеи термодинамики необратимых процессов ..	129
40. Интегральные и дифференциальные формы уравнений баланса и сохранения .....	135
41. Дифференциальная форма первого принципа термодинамики .....	140
42. Обобщенное уравнение теплопроводности .....	143

43. Распределение температуры в стержне при наличии электрического тока .....	147
44. Уравнение теплопроводности для гиротропных сред.....	151
45. Распределение температуры в гиротропной пластинке при наличии электрического тока .....	155
46. Задача нахождения максимальной разности температуры.....	158
47. Дифференциальная форма второго принципа термодинамики для необратимых процессов .....	161
48. Связь между термоэлектрическими коэффициентами и плотностью потока энтропии.....	164
49. Скорость возникновения энтропии в случае термоэлектрических явлений .....	165
50. Скорость возникновения энтропии при терромагнитных процессах .....	168
<b>Глава 5. Термоэлектрические и гальвано- терромагнитные методы преобразования энергии</b>	
51. Основные термоэлектрические и гальванотерромагнитные приборы, служащие для преобразования энергии.....	173
52. Общая формула КПД генератора .....	176
53. Термопара как генератор термоЭДС. ....	180
54. Анизотропный термоэлектрический генератор .....	189
55. Поперечный терромагнитный генератор .....	192
56. Продольный терромагнитный генератор .....	197
57. Понятие о холодопроизводительности и холодильном коэффициенте. ....	198
58. Анизотропный термоэлектрический холодильник.....	202
59. Поперечный терромагнитный холодильник .....	204
60. Фактор формы .....	206
61. Охлаждение термопарами (эффект Пельтье) .....	215
62. Основные идеи нестационарного метода охлаждения .....	218
Заключение .....	220



## Уважаемые читатели! Уважаемые авторы!

Наше издательство специализируется на выпуске научной и учебной литературы, в том числе монографий, журналов, трудов ученых Российской академии наук, научно-исследовательских институтов и учебных заведений. Мы предлагаем авторам свои услуги на выгодных экономических условиях. При этом мы берем на себя всю работу по подготовке издания — от набора, редактирования и верстки до тиражирования и распространения.



URSS

Среди вышедших и готовящихся к изданию книг мы предлагаем Вам следующие:

*Гринченко В. Т., Мацыпура В. Т., Снарский А. А.* Введение в нелинейную динамику.  
*Северюков В. А., Снарский А. А., Безсуднов И. В.* Процессы переноса в макроскопических неупорядоченных средах.

*Квасников И. А.* Молекулярная физика.

*Зайцев Р. О.* Введение в современную статистическую физику. Курс лекций.

*Зайцев Р. О.* Введение в современную кинетическую теорию. Курс лекций.

*Зайцев Р. О.* Диаграммные методы в теории сверхпроводимости и ферромагнетизма.

*Кубо Р.* Статистическая механика. Современный курс с задачами и решениями.

*Поклонский Н. А., Вырко С. А., Поденок С. Л.* Статистическая физика полупроводников.

*Крылов Н. С.* Работы по обоснованию статистической физики.

*Бриллюэн Л.* Квантовая статистика.

*Хинчин А. Я.* Математические основания квантовой статистики.

*Варикаш В. М., Болсун А. И., Аксенов В. В.* Сборник задач по статистической физике.

*Баранов А. А., Колпацников В. Л.* Релятивистская термомеханика сплошных сред.

*Шапкин А. И., Сидоров Ю. И.* Термодинамические модели в космохимии и планетологии.

*Асеев Е. П.* Неравновесная термодинамика в вопросах и ответах.

*Дуров В. А., Асеев Е. П.* Термодинамическая теория растворов.

*Мюнстер А.* Химическая термодинамика.

*Базаров И. П.* Заблуждения и ошибки в термодинамике.

*Хайтун С. Д.* История парадокса Гиббса.

*Ревухин Л. Н.* Радиационно-стимулированные изменения диэлектрической дисперсии.

*Харкевич А. А.* Спектры и анализ.

*Ельяшевич М. А.* Атомная и молекулярная спектроскопия. В 3 кн.

*Планк М.* Теория теплового излучения.

*Планк М.* Введение в теоретическую физику. Кн. 1–5: Общая механика; Механика деформируемых тел; Теория электричества и магнетизма; Оптика; Теория теплоты.

Серия «Классический университетский учебник»

*Квасников И. А.* Термодинамика и статистическая физика. В 4 т.

*Кононович Э. В., Мороз В. И.* Общий курс астрономии.

*Ишханов Б. С., Капитонов И. М., Юдин Н. П.* Частицы и атомные ядра.

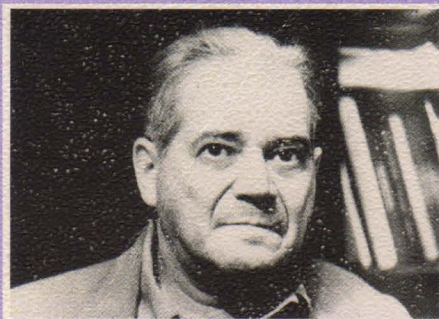
*Петровский И. Г.* Лекции по теории обыкновенных дифференциальных уравнений.

*Гнеденко Б. В.* Курс теории вероятностей.

*Колмогоров А. Н., Драгалин А. Г.* Математическая логика.

По всем вопросам Вы можете обратиться к нам:  
**тел./факс** (495) 135–42–16, 135–42–46  
 или **электронной почтой** URSS@URSS.ru  
 Полный каталог изданий представлен  
 в **Интернет-магазине**: <http://URSS.ru>

**Научная и учебная  
литература**



**Анатолий Григорьевич  
САМОЙЛОВИЧ**  
(1906–1981)

Выдающийся физик-теоретик в области термодинамики, физики твердого тела и физики термоэлектричества, профессор. Ученый, оставивший яркий след в науке второй половины XX века.

А. Г. Самойлович более десяти лет работал в Ленинграде вместе с другим выдающимся ученым прошлого века, академиком А. Ф. Иоффе. Эти годы относятся к числу наиболее плодотворных лет научной деятельности А. Г. Самойловича, внесших большой вклад в мировую науку со стороны советской термоэлектрической школы XX века.

### Наше издательство предлагает следующие книги:



4835 ID 51267

НАУЧНАЯ И УЧЕБНАЯ ЛИТЕРАТУРА



Тел./факс: 7 (495) 135-42-16  
Тел./факс: 7 (495) 135-42-46



E-mail:  
[URSS@URSS.ru](mailto:URSS@URSS.ru)  
Каталог изданий  
в Интернете:  
<http://URSS.ru>

Любые отзывы о настоящем издании, а также обнаруженные опечатки присылайте по адресу [URSS@URSS.ru](mailto:URSS@URSS.ru). Ваши замечания и предложения будут учтены и отражены на web-странице этой книги в нашем интернет-магазине <http://URSS.ru>